

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-133326  
 (43) Date of publication of application : 22.05.1998

(51) Int.Cl. G03C 1/498  
 G03C 1/498

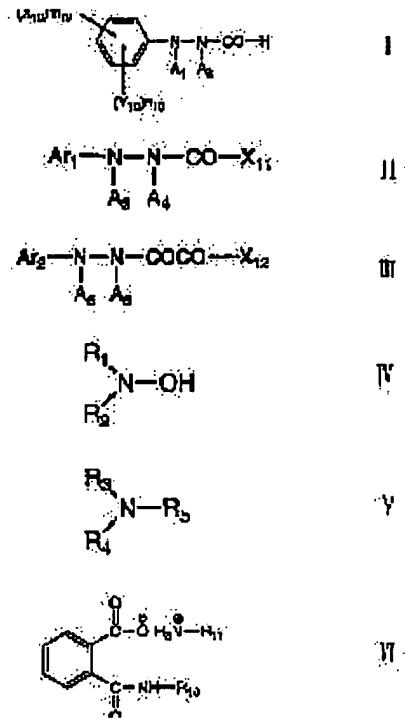
(21) Application number : 08-304010 (71) Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 (22) Date of filing : 30.10.1996 (72) Inventor : KUBO TOSHIAKI

## (54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTOGRAPHIC MATERIAL

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the heat-developable photographic material high in Dmax and ultrahigh in contrast and capable of forming a good-quality image by incorporating an organic silver salt and a reducing agent and a specified hydrazine derivative and a specified compound.

**SOLUTION:** The heat-developable photographic material having an image forming layer contains an organic silver salt and a reducing agent and at least one of the hydrazine derivatives represented by formulae I-III and at least one of the compounds represented by formulae IV-VI and in formulae I-VI, Y10 is a methoxy group and the like; X10 is a substituent except Y10; each of A1-A6 is an H atom or one of them is an H atom and the others are alkylsulfonyl groups and the like; each of Ar1 and Ar2 is an aromatic or heterocyclic group; X11 is an alkyl or aryl group or the like substituted by an electron-withdrawing group; X12 is an H atom or a blocking group; each of R1 and R2 is an H atom or an alkyl group or the like; R3 is a hydroxyalkyl group; each of R4 and R5 is an H atom or an alkyl group or the like; and each of R10 and R11 is an alkyl group.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-133326

(43)公開日 平成10年(1998)5月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 C 1/498

識別記号  
5 0 2  
5 0 4

F I  
G 0 3 C 1/498  
5 0 2  
5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 64 頁)

(21)出願番号 特願平8-304010

(22)出願日 平成8年(1996)10月30日

(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 久保 利昭  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

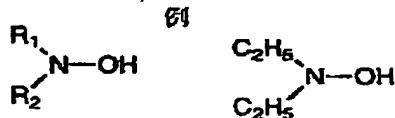
(54)【発明の名称】 热現像写真材料

(57)【要約】 (修正有)

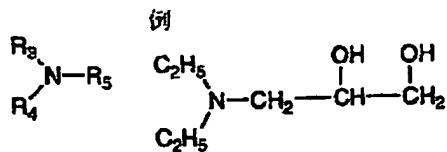
【課題】 高Dmax、超硬調で画質の良好な画像を与える热現像写真材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも一層の画像形成層を有する热現像写真材料において、有機銀塩と還元剤と特定のヒドラジン誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物と一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物を少なくとも一種含有する。

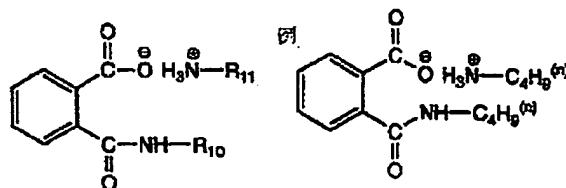
一般式(A-1)



一般式(A-2)

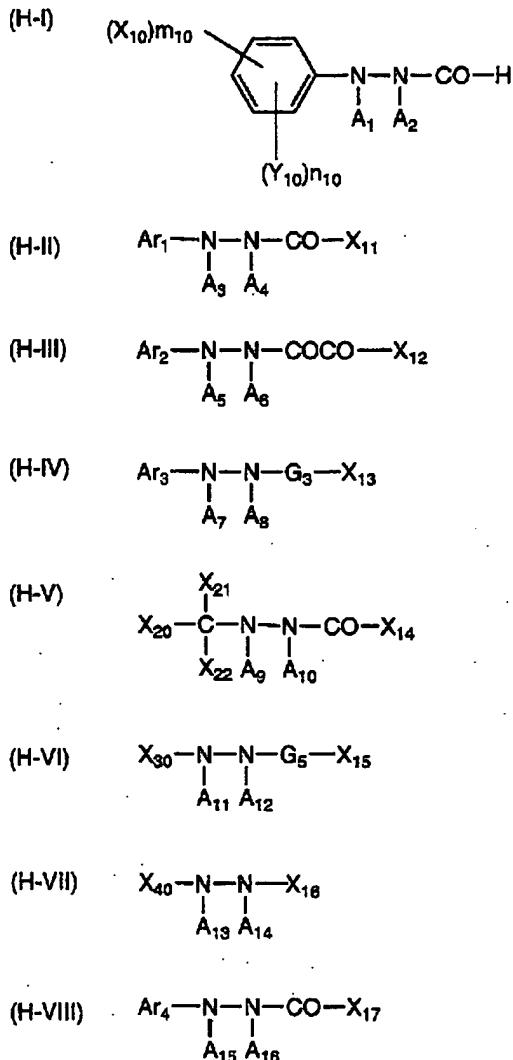


一般式(A-3)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層の画像形成層を有する熱現像写真材料において、有機銀塩と還元剤と一般式(H-I)から一般式(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物と一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像写真材料。

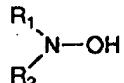
【化1】  
一般式

[一般式(H-I)においてY<sub>10</sub>はニトロ基、メトキシ基、アルキル基またはアセトアミド基を表し、X<sub>10</sub>はY<sub>10</sub>を除く置換基を表す。m<sub>10</sub>は0~5の整数であり、n<sub>10</sub>は0~4の整数である。A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基または置換もしくは無置換のアシリル基である。但し、m<sub>10</sub>とn<sub>10</sub>との和が5をこえることはなく、またm<sub>10</sub>が0の時、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>のいずれか一方は水素原子ではない。一般式(H-II)においてA<sub>1</sub>は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>3</sub>およびA<sub>4</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で

表される基と同義の基を表す。X<sub>11</sub>は、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアルキル基、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)、ヒドラジノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。一般式(H-III)においてA<sub>12</sub>は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>5</sub>およびA<sub>6</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表す。X<sub>12</sub>は水素原子またはブロック基を表す。一般式(H-IV)においてA<sub>13</sub>は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>7</sub>およびA<sub>8</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表す。X<sub>13</sub>は水素原子またはブロック基を表し、G<sub>3</sub>は-C=S-, -SO<sub>2</sub>-、-SO-、-PO(X<sub>33</sub>)-(X<sub>33</sub>はX<sub>13</sub>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、X<sub>13</sub>と異なっていてもよい。)またはイミノメチレン基を表す。一般式(H-V)においてX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表すが、但しX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>およびX<sub>22</sub>が同時に芳香族基となることはない。A<sub>9</sub>およびA<sub>10</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表し、X<sub>14</sub>は水素原子またはブロック基を表す。一般式(H-VI)においてX<sub>30</sub>は脂肪族基を表し、X<sub>15</sub>は水素原子またはブロック基を表す。G<sub>5</sub>は-COCO-または一般式(H-IV)のG<sub>3</sub>で表される基と同義の基を表す。A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表す。但し、G<sub>5</sub>が-C=S-である時、X<sub>15</sub>が無置換アニリノ基となることはない。一般式(H-VII)においてX<sub>40</sub>は脂肪族基を表し、X<sub>16</sub>は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。A<sub>13</sub>およびA<sub>14</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表す。但し、X<sub>40</sub>がトリチル基である時、X<sub>16</sub>が無置換フェニル基となることはない。一般式(H-VIII)においてA<sub>14</sub>は芳香族基またはヘテロ環基を表し、X<sub>17</sub>は無置換アミノ基、アルキルアミノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルキニル基を表す。A<sub>15</sub>およびA<sub>16</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>で表される基と同義の基を表す。]

## 【化2】

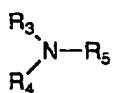
## 一般式(A-1)



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、脂肪族または芳香族ヘテロ環基、環状脂肪族基を表す。

## 【化3】

## 一般式(A-2)

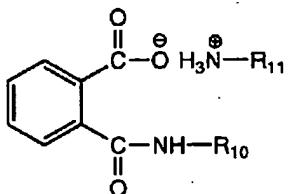


式中、R<sub>3</sub>は、ヒドロキシアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、-(C H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N-R<sub>6</sub>(R<sub>7</sub>) (nは1~10の整数、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を表す)を表す。

10

## 【化4】

## 一般式(A-3)



式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>はアルキル基を表す。

【請求項2】 感光性ハロゲン化銀を含有する請求項1の熱現像写真材料。

【請求項3】 ヒドラジン誘導体が一般式(H-II)から一般式(H-VIII)で表される請求項1または2の熱現像写真材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像写真材料についてのものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年印刷分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる印刷用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料は、例えば米国特許第3152904号、同第3457075号およびD.モーガン(Morgan)とB.シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette第8版、スターージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shedd)編集、第2項、1969年に開示されている。

【0004】このような熱現像写真感光材料は、還元可能な銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、銀の色調を制御する色調剤および

現像剤(還元剤)を通常バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像写真感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば80°C以上)に加熱した場合に還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と現像剤との間の酸化還元反応を通じて銀を形成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】しかし、現状では、このような熱現像写真感光材料は、マイクロ写真感光材料や医療用感光材料として使用されることが多く印刷用感光材料としてはごく一部で使用されているのみである。それは、得られる画像のDmaxが低く、階調が軟調のために、印刷用感光材料としては画質が著しく悪いからである。

【0006】Dmaxが高く、階調が硬調である熱現像写真感光材料を得る方法としては、米国特許第5496695号に記載されているヒドラジン誘導体を感光材料に添加する方法がある。また、特定のヒドラジン誘導体とヒドロキサム酸誘導体を併用することにより、高Dmax、硬調の感光材料が得られることが、米国特許第5545507号に記載されている。これにより、高Dmax、超硬調な熱現像写真感光材料が得ることができるが、近年のレーザー技術の進歩により可能となった高精細な露光を行うと網点エッジ部に黒ポツ起因のぎざつきが起こり、画質が悪化することが問題となっている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高Dmax、超硬調で画質の良好な画像を与える熱現像写真材料を提供することである。

## 【0008】

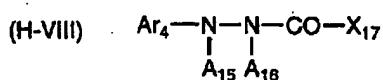
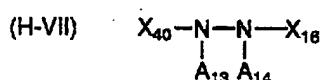
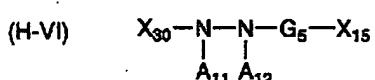
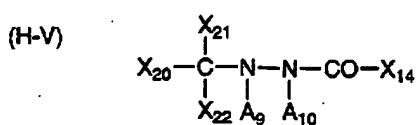
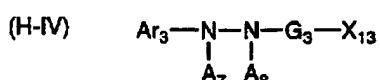
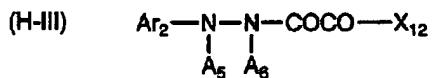
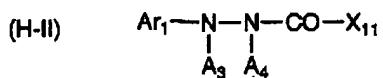
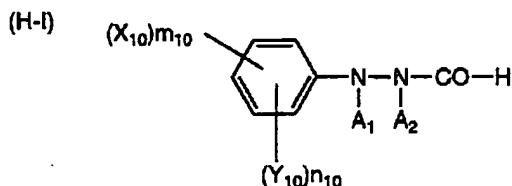
【課題を解決するための手段】上記課題は以下の本発明により達成された。

(1) 少なくとも一層の画像形成層を有する熱現像写真材料において、有機銀塩と還元剤と一般式(H-I)から一般式(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物と一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像写真材料。

## 【0009】

## 【化5】

## 一般式



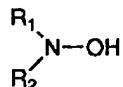
【0010】 [一般式 (H-I) において  $\text{Y}_{10}$  はニトロ基、メトキシ基、アルキル基またはアセトアミド基を表し、 $\text{X}_{10}$  は  $\text{Y}_{10}$  を除く置換基を表す。 $m_{10}$  は0 ~ 5 の整数であり、 $n_{10}$  は0 ~ 4 の整数である。A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基または置換もしくは無置換のアシル基である。但し、 $m_{10}$  と  $n_{10}$  との和が5 をこえることはなく、また  $m_{10}$  が0 の時、A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> のいずれか一方は水素原子ではない。一般式 (H-II) において A<sub>r1</sub> は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>3</sub> および A<sub>4</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。X<sub>11</sub> は、少なくとも1 つの電子吸引性基で置換されたアルキル基、少なくとも1 つの電子吸引性基で置換されたアリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、アミノ基（無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基）、ヒドラジノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。一般式 (H-III) において A<sub>r2</sub> は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>5</sub>

および A<sub>6</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。X<sub>12</sub> は水素原子またはブロック基を表す。一般式 (H-IV) において A<sub>r3</sub> は芳香族基またはヘテロ環基を表し、A<sub>7</sub> および A<sub>8</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。X<sub>13</sub> は水素原子またはブロック基を表し、G<sub>3</sub> は  $-\text{C}=\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{PO}$  (X<sub>33</sub>) – (X<sub>33</sub> は X<sub>13</sub> に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、X<sub>13</sub> と異なっていてよい。) またはイミノメチレン基を表す。一般式 (H-V) において X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、および X<sub>22</sub> はそれぞれ水素原子または1 個の置換基を表すが、但し X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub> および X<sub>22</sub> が同時に芳香族基となることはない。A<sub>9</sub> および A<sub>10</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表し、X<sub>14</sub> は水素原子またはブロック基を表す。一般式 (H-VI) において X<sub>30</sub> は脂肪族基を表し、X<sub>15</sub> は水素原子またはブロック基を表す。G<sub>5</sub> は  $-\text{COCO}-$  または一般式 (H-IV) の G<sub>3</sub> で表される基と同義の基を表す。A<sub>11</sub> および A<sub>12</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。但し、G<sub>5</sub> が  $-\text{C}=\text{S}-$  である時、X<sub>15</sub> が無置換アリノ基となることはない。一般式 (H-VII) において X<sub>40</sub> は脂肪族基を表し、X<sub>16</sub> は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表す。A<sub>13</sub> および A<sub>14</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。但し、X<sub>40</sub> がトリチル基である時、X<sub>16</sub> が無置換フェニル基となることはない。一般式 (H-VIII) において A<sub>r4</sub> は芳香族基またはヘテロ環基を表し、X<sub>17</sub> は無置換アミノ基、アルキルアミノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルキニル基を表す。A<sub>15</sub> および A<sub>16</sub> はそれぞれ一般式 (H-I) における A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> で表される基と同義の基を表す。]

【0011】

【化6】

## 一般式(A-1)

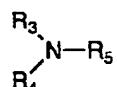


【0012】 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、脂肪族または芳香族ヘテロ環基、環状脂肪族基を表す。

【0013】

【化7】

## 一般式(A-2)



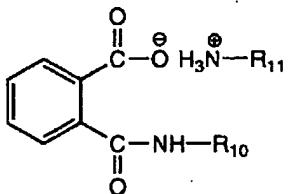
【0014】 式中、R<sub>3</sub> は、ヒドロキシアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、アルキ

ル基、 $-(CH_2)_n-N-R_6(R_7)$  ( $n$ は1~10の整数、 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を表す)を表す。

#### 【0015】

#### 【化8】

#### 一般式(A-3)



【0016】式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ はアルキル基を表す。

(2) 感光性ハロゲン化銀を含有する上記(1)の熱現像写真材料。

(3) ヒドラジン誘導体が一般式(H-II)から一般式(H-VIII)で表される上記(1)または(2)の熱現像写真材料。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0018】本発明の熱現像写真材料では、一般式(H-I)~(H-III)で表されるヒドラジン誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有させることによって高D<sub>max</sub>で超硬調な画像を得ることができる。そして、さらに一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物を含有させることによって、D<sub>max</sub>をさらに超硬調な画像とできることとともに、ヒドラジン誘導体を用いて形成した画像において生じやすい黒ポツの発生を抑制することができ、この結果画質が著しく向上する。このような効果は、ヒドラジン誘導体を一般式(H-I)~(H-VIII)で表される化合物から選択して用い、かつ一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物を併用することによってはじめて得られるものである。

【0019】次に一般式(H-I)~一般式(H-VII)Iで表されるヒドラジン誘導体について、さらに詳しく説明する。

【0020】一般式(H-I)においてY<sub>10</sub>はニトロ基、メトキシ基、アルキル基(好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、t-ペンチル、t-オクチル)またはアセトアミド基を表し、X<sub>10</sub>はY<sub>10</sub>で表される置換基を除く置換基を表す。m<sub>10</sub>は0~5の整数であり、n<sub>10</sub>は0~4の整数であり、m<sub>10</sub>+n<sub>10</sub>は5をこえることがない。

【0021】一般式(H-I)においてX<sub>10</sub>として特に好ましくは、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、総炭素数2以上(通常20以下)のアルコキシ基、総炭素数3以上(通常20以下)のアシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはカルボキシ基(その塩を含む)である。

【0022】一般式(H-I)においてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は水素原子、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、または置換もしくは無置換のアシル基を表す。これらのアルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基についていえば、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基[好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、または環状の置換もしくは無置換の脂肪族アシル基(ここに置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる)]であることが好ましい。

【0023】A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が上記のアルキルスルホニル基等の置換基であるが、ともに水素原子であることが最も好ましい。

【0024】但し一般式(H-I)においてm<sub>10</sub>が0の時、即ちm<sub>10</sub>が0でn<sub>10</sub>が0の時、もしくはm<sub>10</sub>が0でn<sub>10</sub>が1~4の時には、A<sub>1</sub>かA<sub>2</sub>のいずれかは水素原子ではない。

【0025】一般式(H-I)においては、m<sub>10</sub>が1または2でn<sub>10</sub>が0である時、あるいはm<sub>10</sub>が1でn<sub>10</sub>が1の時が最も好ましい。

【0026】一般式(H-II)においてA<sub>r1</sub>は、芳香族基またはヘテロ環基を表す。芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環から誘導されるフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペリジン環、トリアジン環、モルホリノ環、ピロリジン環、インダゾール環、テトラゾール環等から誘導される1価の基が挙げられる。

【0027】A<sub>r1</sub>として好ましいものはアリール基であり、特に好ましくはフェニル基である。

【0028】A<sub>r1</sub>は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、またはヨウ素原子)、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチル基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシ

ルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

【0029】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてよい。

【0030】Ar<sub>1</sub>が有していてよい置換基として好ましいものは、アルキル基（活性メチレン基を含む）、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基（その塩を含む）、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基（その塩を含む）、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0031】Ar<sub>1</sub>が置換フェニル基を表す時、その置換基として特に好ましくは、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、またはカルボキシ基（その塩を含む）であり、特に好ましくはスルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ニトロ基、またはカルボキシ基である。

【0032】一般式（H-II）においてX<sub>II</sub>は、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアルキル基、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、アミノ基（無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、

ヘテロ環アミノ基）、ヒドラジノ基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。

【0033】ここに電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数ρ<sub>II</sub>が正の値を取る置換基のことであり、具体的には、アルキル基やピリジニオ基を除く以下の特定の基を表す。即ち、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルオキシ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、（アルキルもしくはアリール）チオ基、ヒドロキシ基、スルホ基、アリール基、ホスホニル基またはイミド基である。

【0034】X<sub>II</sub>で表される少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアルキル基として好ましくは、炭素数1～10のアルキル基であり、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、シアノメチル基、ジフェニルメチル基、ジ（メチルチオ）メチル基、スクシンイミドメチル基、2-ヒドロキシエチル基などが挙げられる。

【0035】少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアリール基として好ましくは、単環のアリール基で、置換フェニル基が特に好ましく、例えばパーフルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4,5-ジシアノフェニル基、2,6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基、3-メトキシフェニル基などが挙げられる。

【0036】アルケニル基として好ましくは炭素数1～10のアルケニル基であり、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数1～10のアルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基、2-トリフルオロエチニル基等が挙げられる。

【0037】ヘテロ環基として好ましくは、窒素、酸素および硫黄のうち少なくとも1つの原子を含む5～6員の、飽和もしくは不飽和の、单環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基（N-置換）、イミダゾリル基、インダゾリル基（4-ニトロインダゾリル基等）、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基（N-メチル-3-ピリジニオ基等）、キノリニオ基、キノリル基などがある。

【0038】アルコキシ基としては炭素数1～8のアル

コキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては置換もしくは無置換のフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。アミノ基の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換もしくは無置換のフェニルヒドラジノ基(4-ベンゼンスルホニアミドフェニルヒドラジノ基など)が特に好ましい。

【0039】X<sub>11</sub>で表される基は置換されていても良く、その置換基の例としては、A<sub>r1</sub>の置換基として例示したものがあてはまる。

【0040】一般式(H-II)においてX<sub>11</sub>は好ましくは、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアルキル基、少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは少なくとも1つの電子吸引性基で置換されたアルキル基であり、ここに電子吸引性基としては、フッ素原子、クロル原子、(アルキルもしくはアリール)スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基が好ましく、特にフッ素原子、クロル原子、アルコキシ基、またはアリールオキシ基が好ましい。

【0041】一般式(H-II)においてA<sub>3</sub>およびA<sub>4</sub>は、それぞれ一般式(H-I)のA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>と同義の基あり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0042】一般式(H-II)で表される化合物のうち、最も好ましいものは、A<sub>r1</sub>がスルホニアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、またはカルボキシ基(その塩を含む)で置換された置換フェニル基であり、X<sub>11</sub>がフッ素原子、クロル原子、アルコキシ基、またはアリールオキシ基で置換された置換アルキル基であり、かつA<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>が水素原子である化合物である。

【0043】一般式(H-III)においてA<sub>r2</sub>は、一般式(H-II)のA<sub>r1</sub>と同義の基あり、その好ましい範囲もまた同じである。一般式(H-III)においてA<sub>5</sub>およびA<sub>6</sub>は、一般式(H-I)のA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>と同義の基あり、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>12</sub>は水素原子またはブロック基を表すが、ここにブロック基とは脂肪族基(具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基(单環もしくは縮合環の

アリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)またはヒドラジノ基をいう。

【0044】これらの基の好ましい例としては、一般式(H-II)のX<sub>11</sub>について挙げた具体例がそのままあてはまる他に、アルキル基およびアリール基については、無置換もしくは任意の置換基(一般式(H-II)におけるA<sub>r1</sub>の置換基として例示したものがあてはまる)を有していてもよく、例えばアルキル基についてはメチル基、エチル基、2-カルボキシエチル基、*t*-ブチル基、ピリジニオメチル基、アンモニオメチル基等が挙げられ、またアリール基としてはフェニル基、4-メトキシフェニル基、o-ヒドロキシメチルフェニル基等が挙げられる。

【0045】一般式(H-III)においてX<sub>12</sub>は好ましくは置換アミノ基であり、詳しくは炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。これらの基の具体例は一般式(H-II)のX<sub>11</sub>にて説明したもののが挙げられる。

【0046】一般式(H-III)で表される化合物のうち、最も好ましいものは、A<sub>r2</sub>がスルホニアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、またはカルボキシ基(その塩を含む)で置換された置換フェニル基であり、X<sub>12</sub>がアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基であり、かつA<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>が水素原子である化合物である。

【0047】一般式(H-IV)においてA<sub>r3</sub>は、一般式(H-II)のA<sub>r1</sub>と同義の基あり、その好ましい範囲もまた同じである。A<sub>7</sub>およびA<sub>8</sub>は、一般式(H-I)のA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>と同義の基あり、その好ましい範囲もまた同じである。G<sub>3</sub>は、-C=S-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-PO(X<sub>33</sub>)-(X<sub>33</sub>はX<sub>13</sub>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、X<sub>13</sub>と異なっていてよい。)またはイミノメチレン基を表す。X<sub>13</sub>は水素原子またはブロック基を表し、これは一般式(H-III)のX<sub>12</sub>と同義の基である。

【0048】一般式(H-IV)において、G<sub>3</sub>は好ましくは-C=S-、-SO<sub>2</sub>-、または-PO(X<sub>33</sub>)-であり、X<sub>13</sub>はG<sub>3</sub>が-C=S-の時、好ましくはアミノ基またはヒドラジノ基を、G<sub>3</sub>が-SO<sub>2</sub>-の時、好ましくはアルキル基、アリール基、またはアミノ基を、G<sub>3</sub>が-PO(X<sub>33</sub>)-の時、好ましくはアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、またはアリール基を表す。G<sub>3</sub>は特に好ましくは、-SO<sub>2</sub>-である。

【0049】一般式(H-IV)で表される化合物のうち、最も好ましいものは、A<sub>13</sub>がスルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、またはカルボキシ基(その塩を含む)で置換された置換フェニル基であり、G<sub>3</sub>が-SO<sub>2</sub>-であり、X<sub>13</sub>がアルキル基、アリール基、またはアミノ基であり、かつA<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>が水素原子である化合物である。

【0050】一般式(H-V)においてA<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>14</sub>は水素原子またはブロック基を表し、これは一般式(H-II I)のX<sub>12</sub>と同義の基である。X<sub>14</sub>として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基である。

【0051】一般式(H-V)においてX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表す。ここに1価の置換基としては一般式(H-II)のA<sub>r1</sub>の置換基として例示したものが挙げられる。但しX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、X<sub>22</sub>が同時に芳香族基(芳香族ヘテロ環基を含む)をなることはない。

【0052】X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>で表される1価の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基である。

【0053】X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>で置換されたメチル基の具体例としては、例えば、t-ブチル基、ジシアノメチル基、シアノジメチルメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基、ジ(メチルチオ)メチル基、1,3-ジチオラン-2-イルメチル基などが挙げられる。

【0054】X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>のうち、少なくとも1つはアリール基であることが好ましく、さらにはX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>のうちの2つがアリール基であることが特に好ましい。ここにアリール基としては、置換もしくは無置換のフェニル基が最も好ましい。

【0055】一般式(H-V)で表される化合物のうち最も好ましいものは、X<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>のうちの

1つ、もしくは2つがアリール基(中でも、置換もしくは無置換のフェニル基)であり、X<sub>14</sub>が水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、またはアルコキシ基であり、かつA<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>が水素原子である化合物である。

【0056】一般式(H-VI)においてA<sub>11</sub>、A<sub>12</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>15</sub>は水素原子またはブロック基を表し、これは一般式(H-II I)のX<sub>12</sub>と同義の基である。G<sub>5</sub>は、-COOCO-、-C=S-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-PO(X<sub>55</sub>)- (X<sub>55</sub>はX<sub>15</sub>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、X<sub>15</sub>と異なっていてもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。但し、G<sub>5</sub>が-C=S-である時、X<sub>15</sub>が無置換アニリノ基となることはない。

【0057】一般式(H-VI)においてX<sub>30</sub>は脂肪族基を表す。脂肪族基として好ましくは、炭素数1~30のアルキル基であり、さらに好ましくは置換メチル基である。その置換基としては、一般式(H-V)のX<sub>20</sub>、X<sub>21</sub>、およびX<sub>22</sub>で表される置換基が挙げられ、好ましい範囲もまた同じである。但し、一般式(H-VI)においては、3つの芳香族炭化水素基もしくは芳香族ヘテロ環基で置換されたメチル基であってもよく、例えばトリフェニルメチル基(トリチル基)、トリ(4-メトキシフェニル)メチル基、9-フェニルキサンテン-9-イル基等が挙げられる。

【0058】一般式(H-VI)においてX<sub>30</sub>は、少なくとも2つのアリール基で置換された2置換もしくは3置換メチル基が特に好ましく、トリチル基が最も好ましい。

【0059】一般式(H-VI)においてG<sub>5</sub>は、好ましくは-COOOCO-、-SO<sub>2</sub>-、-PO(X<sub>55</sub>)-であり、X<sub>15</sub>はG<sub>5</sub>が-COOOCO-の時、好ましくは置換アミノ基であり、詳しくは炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましい。G<sub>5</sub>が-SO<sub>2</sub>-の時、好ましくはアルキル基、アリール基、またはアミノ基を、G<sub>5</sub>が-PO(X<sub>55</sub>)-の時、好ましくはアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、またはアリール基を表す。

【0060】G<sub>5</sub>は特に好ましくは-COOOCO-である。

【0061】一般式(H-VI)で表される化合物のうち最も好ましいものは、X<sub>30</sub>が少なくとも2つのアリール基で置換された2置換もしくは3置換メチル基であり、G<sub>5</sub>が-COOOCO-であり、X<sub>15</sub>がアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基を表し、かつA<sub>11</sub>、A<sub>12</sub>が水素原子である化合物である。

【0062】一般式(H-VII)においてA<sub>13</sub>、A<sub>14</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>40</sub>は脂肪族基を表し、これは一般式(H-VI)のX<sub>30</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>16</sub>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表すが、但し、X<sub>40</sub>がトリチル基であるとき、X<sub>16</sub>が無置換フェニル基となることはない。

【0063】X<sub>16</sub>が脂肪族基を表す時、その好ましい範囲は、一般式(H-VI)のX<sub>30</sub>で表される脂肪族基の好ましい範囲と同じである。X<sub>16</sub>が芳香族基またはヘテロ環基を表す時、その好ましい範囲は一般式(H-II)のA<sub>r1</sub>で表される芳香族基またはヘテロ環基の好ましい範囲と同じである。

【0064】X<sub>16</sub>は好ましくは芳香族基または脂肪族基であり、さらに好ましくは置換フェニル基または置換メチル基である。置換フェニル基を表す時、その置換基として特に好ましくは、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、シアノ基、またはカルボキシ基(その塩を含む)であり、置換メチル基を表す時、その置換基の好ましい範囲は、一般式(H-VI)のX<sub>30</sub>で表される脂肪族基が置換メチル基を表す時の好ましい置換基の範囲と同じである。

【0065】一般式(H-VII)で表される化合物のうち最も好ましいものは、X<sub>40</sub>およびX<sub>16</sub>が、少なくとも2つのアリール基で置換された2置換もしくは3置換メチル基であるか、またはX<sub>40</sub>が少なくとも2つのアリール基で置換された2置換もしくは3置換メチル基であり、X<sub>16</sub>がスルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、クロル原子、シアノ基、またはカルボキシ基(その塩を含む)で置換された置換フェニル基であるもので、かつ同時にA<sub>13</sub>、A<sub>14</sub>が水素原子である化合物である。

【0066】一般式(H-VIII)においてA<sub>15</sub>、A<sub>16</sub>はそれぞれ一般式(H-I)におけるA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。A<sub>r4</sub>は一般式(H-II)のA<sub>r1</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。X<sub>17</sub>は無置換アミノ基、アルキルアミノ基、ヘテロ環アミノ基、またはアルキニル基を表す。これらの基の具体例は、一般式(H-II)のX<sub>11</sub>について説明したものが挙げられる。X<sub>17</sub>は好ましくはアルキルアミノ基またはヘテロ環アミノ基である。

【0067】一般式(H-VIII)で表される化合物のうち最も好ましいものは、A<sub>r4</sub>がスルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルコキシ基、アシリアルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、

クロル原子、またはカルボキシ基(その塩を含む)で置換された置換フェニル基であり、X<sub>17</sub>がアルキルアミノ基またはヘテロ環アミノ基であり、かつA<sub>15</sub>、A<sub>16</sub>が水素原子である化合物である。

【0068】一般式(H-IV)または一般式(H-V)においてX<sub>13</sub>またはX<sub>14</sub>は、それぞれ-G<sub>3</sub>-X<sub>13</sub>、または-CO-X<sub>14</sub>の部分を残余分子から分裂させ、-G<sub>3</sub>-X<sub>13</sub>または-CO-X<sub>14</sub>の部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0069】一般式(H-I)～(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてよい。このような吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同第4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてよい。そのようなプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0070】一般式(H-I)～(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0071】一般式(H-I)～(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでいてもよく、この時これら化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表し、具体的には例えば特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、W095-32452号、W095-32453号、特願平7-351132号、特願平7-351269号、特願平7-351168号、特願平7-351287号、特願平7-351279号等に記載された化合物が挙げられる。

【0072】一般式(H-I)～(H-VIII)で表されるヒドラジン誘導体は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、

あるいは塩基により解離しうる解離性基（カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等）が含まれていてもよい。これらの基が含まれる例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許第4994365号、米国特許第4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独特許第4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

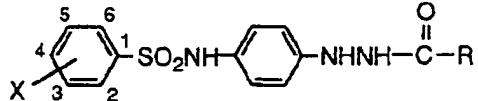
【0073】一般式(H-I)～(H-VIII)で表される本発明のヒドラジン誘導体のうち好ましいものは、一般式(H-II)～一般式(H-VIII)で表される化合物

であり、さらに好ましいものは一般式(H-II)、一般式(H-III)、一般式(H-V)、一般式(H-VI)、または一般式(H-VIII)で表される化合物であり、特に好ましいものは一般式(H-II)、一般式(H-III)、または一般式(H-VI)で表される化合物であり、最も好ましいものは一般式(H-II)で表される化合物である。

【0074】一般式(H-I)～(H-VIII)で表される化合物の具体例を以下に示す。但し本発明はこれらに限定されるものではない。

【0075】

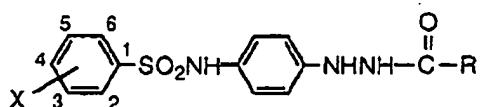
【表1】



X =	R =	-H	$-C_2F_4COOH$ (または $-C_2F_4COO^-K^+$ )		
1 3-NHCO-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (n)	1a	1b	1c	1d	
2 3-NHCONH-S-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (n)	2a	2b	2c	2d	
3	3a	3b	3c	3d	
4	4a	4b	4c	4d	
5	5a	5b	5c	5d	
6	6a	6b	6c	6d	
7 2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> -OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	7a	7b	7c	7d	

【0076】

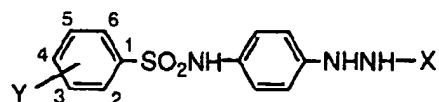
【表2】



	R =	-H	-CF <sub>2</sub> H	-CH <sub>2</sub> O-CN	-CONH-
X =					
8		8a	8e	8f	8g
9		9a	9e	9f	9g
10		10a	10e	10f	10g
11		11a	11e	11f	11g
12		12a	12e	12f	12g
13		13a	13e	13f	13g
14		14a	14e	14f	14g

【0077】

【表3】



	X =	-CHO	-COCF <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$
Y =					
15		15a	15h	15i	15j
16		16a	16h	16i	16j
17		17a	17h	17i	17j
18		18a	18h	18i	18j
19		19a	19h	19i	19j
20	3-NHSO <sub>2</sub> NH-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	20a	20h	20i	20j
21		21a	21h	21i	21j

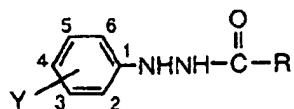
【0078】

【表4】

	$\text{Y} =$	$\text{R} =$	-H	$-\text{CF}_3$	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{OH}$	$-\text{CONH}\text{--}\text{OH}$
22		22a	22h		22k	22l
23		23a	23h		23k	23l
24		24a	24h		24k	24l
25		25a	25h		25l	25l
26		26a	26h		26k	26l
27		27a	27h		27k	27l
28		28a	28h		28k	28l

【0079】

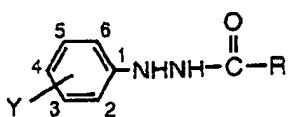
【表5】



	$\text{Y} =$	$\text{R} =$	-H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$		$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
29		29a	29m		29n	29f
30		30a	30m		30n	30f
31		31a	31m		31n	31f
32		32a	32m		32n	32f
33		33a	33m		33n	33f
34		34a	35m		34n	34f
35		35a	35m		35n	35f

【0080】

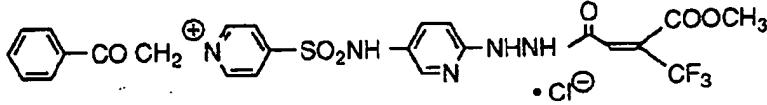
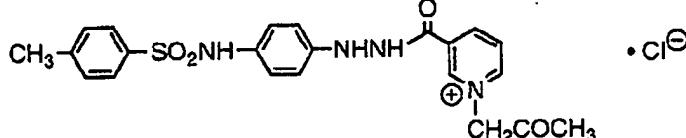
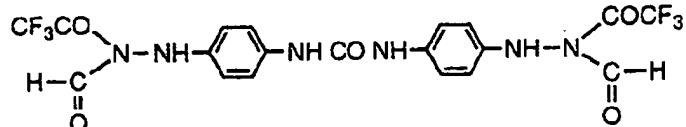
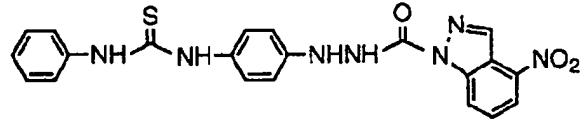
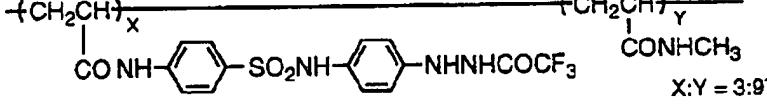
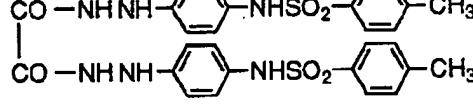
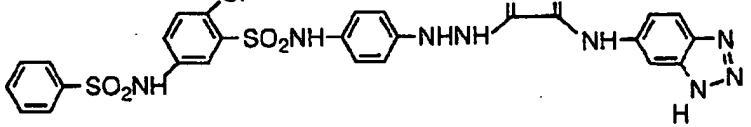
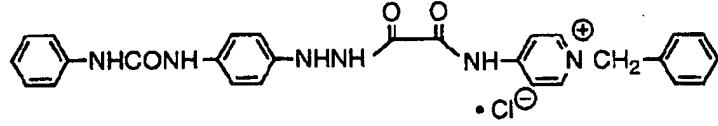
【表6】



	R =	-H	-CF <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	
	Y =				
36	2-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 4-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	36a	36o	36p	36q
37	2-OCH <sub>3</sub> 4-NHSO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	37a	37o	37p	37q
38	3-NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> 4-NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	38a	38o	38p	38q
39		39a	39o	39p	39q
40	4-OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	40a	40o	40p	40q
41		41a	41o	41p	41q
42		42a	42o	42p	42q

【0081】

【表7】

43	
44	
45	
46	
47	 <p>X:Y = 3:97 平均分子量 ≈ 10万</p>
48	
49	
50	

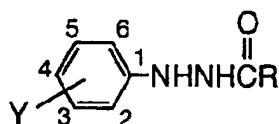
【0082】

【表8】

51	
52	
53	

【0083】

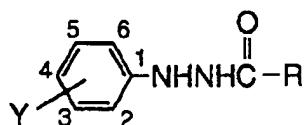
【表9】



	R =	-H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> O-	-CONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Y =					
54	2-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54a	54m	54r	54s
55	2-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 5-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	55a	55m	55r	55s
56	4-NO <sub>2</sub>	-	56m	56r	56s
57	4-CH <sub>3</sub>	-	57m	57r	57s
58	4-NHCO-	58a	58m	58r	58s
59	4-NHCN-	59a	59m	59r	59s

【0084】

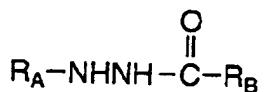
50 【表10】



	$R =$	$-CF_2COOH$		$-CH_2S\sim O$	
$Y =$					
60	2-OCH <sub>3</sub> 5-OCH <sub>3</sub>	60u	60q	60t	60g
61	4-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)	61u	61q	61t	61g
62	4-OCH <sub>3</sub>	62u	62q	62t	62g
63	3-NO <sub>2</sub>	63u	63q	63t	63g
64	4-NHCO	64u	64q	64t	64g
65	4-NHCNH	65u	65q	65t	65g

【0085】

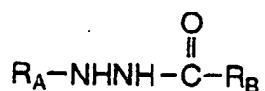
【表11】



	$\text{R}_B =$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	$-\text{NHC}_3\text{H}_7$	$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$	$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
66		66v	66w	66g	66x
67		67v	67w	67g	67x
68		68v	68w	68g	68x
69		69v	69w	69g	69x
70		70v	70w	70g	70x
71		71v	71w	71g	71x

【0086】

【表12】



	$\text{R}_B =$	H	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^{\text{CH}_3}-\text{CH}_3$	$-\text{COO}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
72		72a	72r	72y	72z
73		73a	73r	73y	73z
74		74a	74r	74y	74z
	$\text{R}_B =$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$
75		75aa	75bb	75cc	75dd
76		76aa	76bb	76cc	76dd

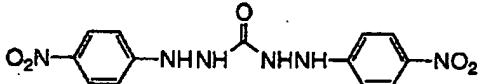
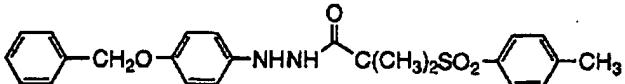
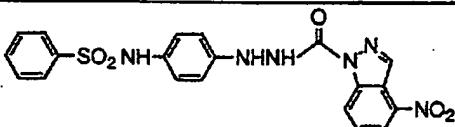
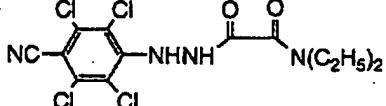
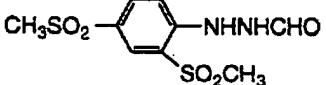
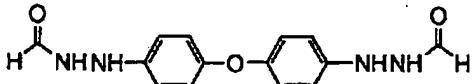
【0087】

【表13】

77		
78		
79		
80		
81		
82		

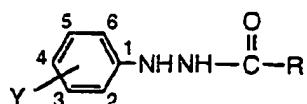
【0088】

【表14】

83	
84	
85	
86	
87	
88	

【0089】

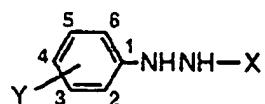
【表15】



	$R =$	$-CH_2O-$ $C_2H_5$	$-CHO-$ $C_2H_5$	$-CH_2S-$	$-CH_2-Cl$
$Y =$					
89		89ee	89ff	89gg	89hh
90	4-COOH	90ee	90ff	90gg	90hh
91		91ee	91ff	91gg	91hh
92		92ee	92ff	92gg	92hh
93		93ee	93ff	93gg	93hh
94		94ee	94ff	94gg	94hh

【0090】

【表16】



$\text{Y} =$	$\text{X} =$				
95 4-NO <sub>2</sub>	95ii	95jj	95kk	95z	
96 2,4-OCH <sub>3</sub>	96ii	96jj	96kk	96z	
97 4-NHCOCH <sub>2</sub> O-	97ii	97jj	97kk	97z	
$\text{Y} =$	$\text{X} =$				
98 4-NHCONH~SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	98aa	98ii	98cc	98x	
99 	99aa	98ii	99cc	99x	

【0091】

【表17】

## Y-NH NH-X

	$X =$				
	$Y =$				
100		100mm	100a	100m	100z
101		101mm	101a	101m	101z
102		102mm	102a	102m	102z
103		103mm	103a	103m	103z
104		104mm	104a	104m	104z
105		105mm	105a	195m	105z

【0092】

【表18】

## Y—NH NH—X

	X =				
	Y =				
106		106nn	106pp	106qq	106rr
107		107nn	107pp	107qq	107rr
108		108nn	108pp	108qq	108rr
109		109nn	109pp	109qq	109rr
110		110nn	110pp	110qq	110rr
111		111nn	111pp	111qq	111rr

【0093】

【表19】

112	
113	
114	
115	
116	
117	
118	

40

【0094】本発明の一般式(H-I)～(H-VIII)で表される化合物は1種のみを用いても2種以上併用してもよい。

【0095】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、本発明の化合物の他に、下記の特許文献に記載のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることができる。本発明の化合物はまた、下記の特許文献に記載された種々の方法を参照することにより、容易に合成することができる。

【0096】特公平6-77138号に記載の(化1)で表さ

れる化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の

化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。特願平7-191007号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30。特願平7-191007号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55。

【0097】さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1～207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁～7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0098】本発明のヒドラジン誘導体は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0099】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0100】本発明のヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側のバインダー層、即ち画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0101】本発明のヒドラジン誘導体の添加量はハロゲン化銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが最も好ましい。

【0102】さらに、本発明にはヒドラジン誘導体の造核剤のほかに造核促進剤を含有しても良い。造核促進剤

としては、アミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体またはヒドロキシメチル誘導体などが挙げられる。以下にその例を列挙する。特開平7-77783号公報48頁2行～37行に記載の化合物で、具体的には49頁～58頁に記載の化合物A-1)～A-73)。特開平7-84331号に記載の(化21)、(化22)および(化23)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～8頁に記載の化合物。特開平7-104426号に記載の一般式[Na]および一般式[Nb]で表される化合物で、具体的には同公報16頁～20頁に記載のNa-1～Na-22の化合物およびNb-1～Nb-12の化合物。特願平7-37817号に記載の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)および一般式(7)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の1-1～1-19の化合物、2-1～2-22の化合物、3-1～3-36の化合物、4-1～4-5の化合物、5-1～5-41の化合物、6-1～6-58の化合物および7-1～7-38の化合物。

【0103】本発明の造核促進剤は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0104】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核促進剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0105】本発明の造核促進剤は、支持体に対して画像形成層側のバインダー層、即ち画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0106】本発明の造核促進剤の添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが最も好ましい。

【0107】次に、本発明に用いられる一般式(A-1)から(A-3)で示される化合物について説明する。

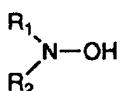
【0108】まず、一般式(A-1)で示される化合物について説明する。

【0109】

【化9】

55

## 一般式(A-1)



【0110】式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、脂肪族または芳香族ヘテロ環基、環状脂肪族基を表す。

【0111】一般式(A-1)において、アルキル基は炭素数20以下のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、t-オクチル基等が挙げられる。アルケニル基は炭素数20以下のものが好ましい。アリール基は炭素数20以下のものが好ましく例えればフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基は炭素数20以下のものが好ましい。脂肪族または芳香族ヘテロ環基は炭素数20以下のものが好ましく、例えればフリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリノ基等が挙げられる。環状脂肪族基は炭素数20以下のものが好ましく、例えればシクロプロピル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。R

1、R<sub>2</sub>で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、脂肪族または芳香族ヘテロ環基、環状脂肪族基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えればアルキル基(活性メチル基を含む)、ニ

トロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環(例えればピリジニオ基)を含む基、ヒドロキシ基、アル

コキシ基、(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウ

レタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウ

レイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基を含む基、4

級のアンモニオ基を含む基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、ア

シルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、

リン酸アミド基、磷酸エステル構造を含む基、アシルウレア構造をもつ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造をもつ基などが挙げられる。

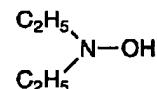
【0112】一般式(A-1)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0113】

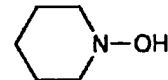
【化10】

56

A-1-1

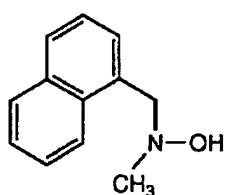


A-1-2



57

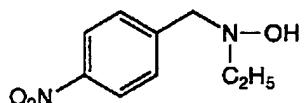
A-1-7



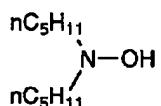
A-1-8



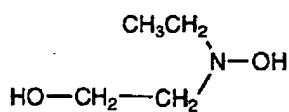
A-1-9



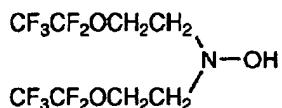
A-1-10



A-1-11



A-1-12

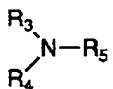


【0115】次に、一般式(A-2)で示される化合物について説明する。

【0116】

【化12】

### 一般式(A-2)



【0117】式中、 $\text{R}_3$ は、ヒドロキシアルキル基を表し、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}-\text{R}_6$  ( $\text{R}_7$ ) ( $n$ は1~10の整数)、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を表す。

【0118】一般式(A-2)において、ヒドロキシアルキル基は、少なくとも一つの水酸基で置換されたアルキル基と定義することができ、さらに置換基をもってても良い。アルキル基は炭素数20以下のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、 $t$ -オクチル基等が挙

58

げられる。

【0119】 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ で表される基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基(活性メチル基を含む)、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環(例えばピリジニオ基)を含む基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレアド基、チオウレアド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基を含む基、4級のアンモニオ基を含む基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スリホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレアド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、磷酸エステル構造を含む基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられる。

【0120】一般式(A-2)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0121】

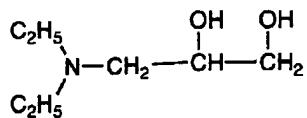
【化13】

40

50

59

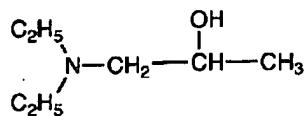
A-2-1



60

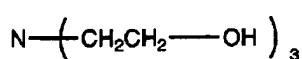
【0122】  
【化14】

A-2-2

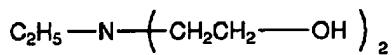


10

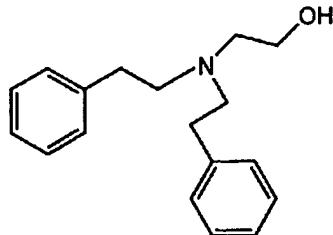
A-2-3



A-2-4

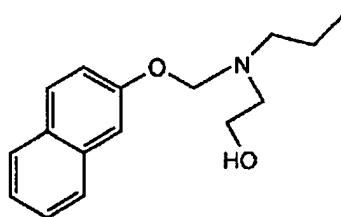


A-2-5



20

A-2-6



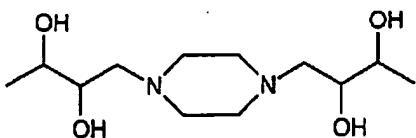
30

40

50

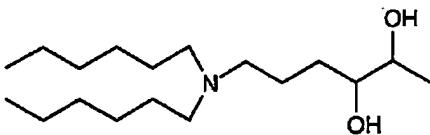
61

A-2-7

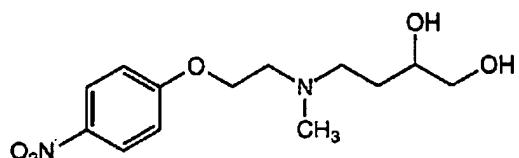


62

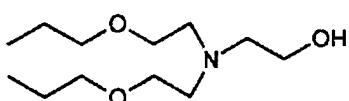
A-2-8



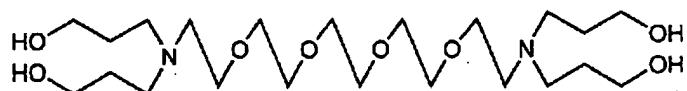
A-2-9



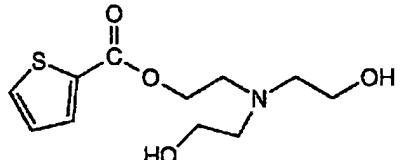
A-2-10



A-2-11



A-2-12

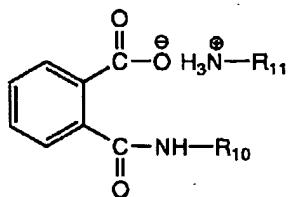


【0123】最後に、一般式(A-3)で示される化合物について説明する。

【0124】

【化15】

一般式(A-3)



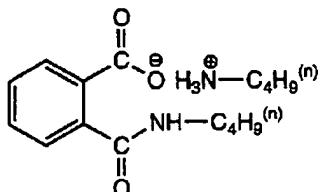
【0125】式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、アルキル基を表す。

【0126】一般式(A-3)において、アルキル基は炭素数20以下のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、*t*-オクチル基等が挙げられる。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>で表される基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基(活性メチン基を含む)、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環(例えばピリジニオ基)を含む基、ヒドロキシ基、アルコキ

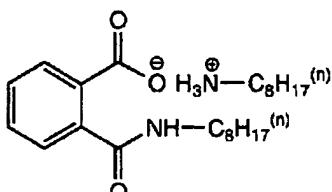
シ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシリル基、イミド基、アミノ基、カルボニアミド基、スルホニアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基を含む基、4級のアンモニオ基を含む基、メルカプト基、(アルキル、アリールまたはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、磷酸エステル構造を含む基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられる。

【0127】一般式(A-3)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

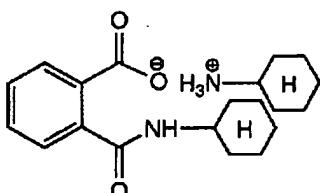
A-3-1



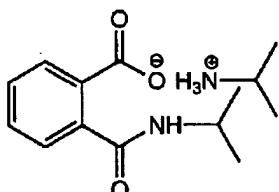
A-3-2



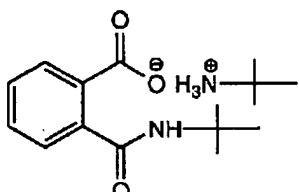
A-3-3



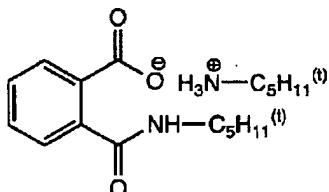
A-3-4



A-3-5



A-3-6



【0129】本発明の一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物は、適當な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0130】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリケレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物の粉末を水の中にボールミル、

【0128】

【化16】

コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0131】本発明の一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側のバインダー層、即ち画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0132】本発明の一般式(A-1)から(A-3)で表される化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよく、その添加量は銀1モルに対し1μモル～1モルが好ましく、10μモル～0.5モルがより好ましく、20μモル～0.5モルが最も好ましい。

【0133】本発明に用いることのできる有機銀塩は、触媒量のAg<sub>2</sub>O(光または熱により形成される)および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された

場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であつてよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~30重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脑酸銀、これらの混合物などを含む。

【0134】メルカプト基またはチオ基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物を使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびこれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物を使用することもできる。

【0135】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。感光性ハロゲン化銀感材でよく知られているように銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間の反比例の関係は本発明における熱現像写真材料においても成立するため、即ち熱現像写真材料の画像形成部であ

る有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく画像濃度が低くなることを意味することから有機銀塩のサイズを小さくすることが必要である。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化にたいする自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積荷重平均直径)から求めることができる。

【0136】本発明は、感光性ハロゲン化銀を含むことが好ましい。感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0137】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更

に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。

【0138】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウム、オスニウム、コバルトまたは鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0139】本発明に用いられるロジウム化合物は、水溶性ロジウム化合物が好ましい。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化するために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKC1、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加し

て溶解させることも可能である。

【0140】本発明に用いられるイリジウム化合物としては、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサプロモイリジウム、ヘキサンミンイリジウムが挙げられる。本発明に用いられるルテニウム化合物としては、ヘキサクロロルテニウム、ペンタクロロニトロシルルテニウムが挙げられる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させておく、あるいはシェル部に高濃度に含有させておく特に制限はない。

【0141】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0142】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えジアシリルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシリルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例え塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫酸金、金セレナイト、あるいは米国特許第2,448,060号、英国特許第618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例え、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入するこ

とにより還元増感することができる。

【0143】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0144】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。

【0145】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

【0146】本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643 IV-A項(1978年12月p. 23)、同Item1831 X項(1979年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0147】特に各種スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0148】例えば、A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号に記載の(I)-1から(I)-8の化合物、特開平2-48653号に記載のI-1からI-28の化合物、特開平4-330434号に記載のI-1からI-13の化合物、米国特許第2, 161, 331号に記載のExample 1からExample 14の化合物、西独特許第936, 071号記載の1から7の化合物、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、C) LED光源に対しては特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、D) 半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号に記載のI-1からI-12の化合物、特開昭60-80841号に記載のI-1からI-22の化合物、特開平4-335342号に記載のI-1からI-29の化

合物および特開昭59-192242号に記載のI-1からI-18の化合物、E) 製版カメラのタンゲステンおよびキセノン光源に対しては特開昭55-45015号に記載の一般式

〔I〕で表される(1)から(19)の化合物、特願平7-346193号に記載I-1からI-97の化合物および特開平6-242547号に記載の4-Aから4-Sの化合物、5-Aから5-Qの化合物、6-Aから6-Tの化合物などが有利に選択される。

【0149】さらに、有機銀塩との組合せでは、特願平8-132838号に記載の増感色素が好ましく選択される。

【0150】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0151】有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ(Research Disclosure)176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは前述の特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0152】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパンノール、アセトン、メチルセロソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパンノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパンノール、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0153】また、米国特許第3469987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3, 822, 135号、同第4, 006, 025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

【0154】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲ

ン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第2,735,766号、同第3,628,960号、同第4,183,756号、同第4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および／または脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0155】本発明の増感色素の添加量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズ、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、カブリ防止剤の種類等により異なるが、ハロゲン化銀1モルあたり、 $4 \times 10^{-6}$ ～ $8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えばハロゲン化銀粒子サイズが $0.2\text{ }~\sim~1.3\text{ }\mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積 $1\text{m}^2$ あたり、 $2 \times 10^{-7}$ ～ $3.5 \times 10^{-6}$ モルの添加量が好ましく、 $6.5 \times 10^{-7}$ ～ $2.0 \times 10^{-6}$ モルの添加量がより好ましい。

【0156】有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であつてよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤是有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層の1～10重量%として存在すべきである。多層構成において、還元剤をエマルジョン層以外の層に加える場合は、わずかに高い割合である約2～15重量%がより望ましい傾向がある。

【0157】有機銀塩を利用した熱現像写真材料においては広範囲の還元剤が開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアシンなどのアシン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組み合わせのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組み合わせ；ポリヒドロキ

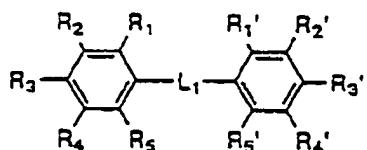
シベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンヒスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1,-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオンなどがある。

【0158】本発明で特に好ましい還元剤として下記一般式(R-I)、一般式(R-II)、一般式(R-III)、一般式(R-IV)で表される化合物が挙げられる。

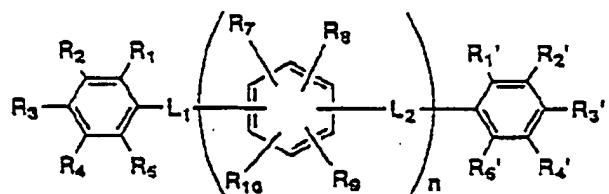
【0159】

【化17】

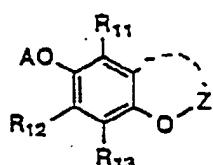
## 一般式 (R-I)



## 一般式 (R-II)

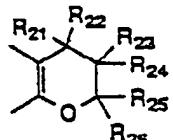


## 一般式 (R-III)



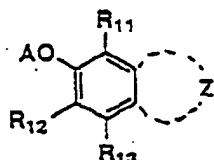
【0160】なお、一般式 (R-III) において Z が形成する環構造は下記のものである。

(Z-1)



or

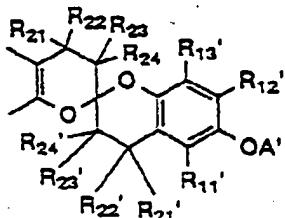
## 一般式 (R-IV)



【0161】

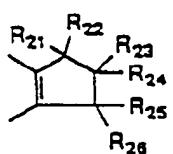
【化18】

(Z-2)



【0162】また、一般式 (R-IV) において Z が形成する環構造は下記のものである。

(Z-3)

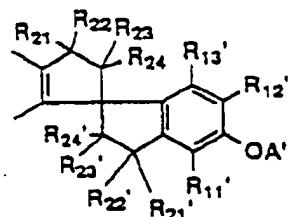


or

【0163】

【化19】

(Z-4)



【0164】式中、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> は、CH-R<sub>6</sub>、CH-R<sub>6'</sub> で表される基または硫黄原子である。n は自然数を表す。

【0165】R<sub>i</sub> (R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub> ~ R<sub>10</sub>、R<sub>1</sub>' ~ R<sub>5</sub>'、R<sub>11</sub> ~ R<sub>13</sub>、R<sub>11</sub>' ~ R<sub>13</sub>'、R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub>、R<sub>21</sub>' ~ R<sub>24</sub>) をまとめている) は、水素原子、アルキル基 (炭素数1 ~ 30)、アリール基、アラルキル基、ハロ

ゲン原子、アミノ基または-O-A で表される置換基である。ただし、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> の少なくとも一つ、R<sub>1</sub>' ~ R<sub>5</sub>' の少なくとも一つおよび R<sub>7</sub> ~ R<sub>10</sub> の少なくとも一つは-O-A で表される基である。また、R<sub>i</sub> 同士で環を形成しても良い。A、A' は、水素原子、アルキル基 (炭素数1 ~ 30)、アシル基 (炭素数1 ~ 30)、アリール基、リン酸基、スルホニル基を表す。R<sub>i</sub>、A、

$A'$  は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基（活性メチル基を含む）、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環（例えばピリジニオ基）を含む基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基を含む基、4 級のアンモニオ基を含む基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレ

イド基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、リン酸エステル構造を含む基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3 級スルホニウム構造または4 級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられる。 $R_i$ 、 $A$ 、 $A'$  の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい例としては $R_i$  の置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていても良く、好ましい例はやはり $R_i$ 、 $A$ 、 $A'$  の置換基として例示したものがある。

【0166】以下に、一般式（R-I）、一般式（R-II）、一般式（R-III）、一般式（R-IV）で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0167】

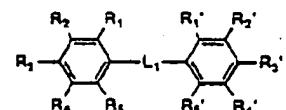
【表20】

No.	R1,R1'	R2,R2'	R3,R3'	R4,R4'	R5,R5'	L1	R6
R-I-1	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H
R-I-2	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-3	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R-I-4	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R-I-5	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-TMB
R-I-6	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R-I-7	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	S	-
R-I-8	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	S	-
R-I-9	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	S	-
R-I-10	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H
R-I-11	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-12	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-TMB
R-I-13	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	CH-R6	-Ph
R-I-14	-OH	-CHex	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	S	-
R-I-15	-OH	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	S	-
R-I-16	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-17	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-18	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-19	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-Ph
R-I-20	-OH	-CH <sub>3</sub>	-Cl	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-21	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-OCH <sub>3</sub>	CH-R6	-H
R-I-22	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	-OH	-CPen	-H	CH-R6	-H
R-I-23	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-24	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-OH	-H	-H	CH-R6	-H
R-I-25	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-OH	-H	-H	CH-R6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R-I-26	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-TMB
R-I-27	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	CH-R6	-H
R-I-28	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	CH-R6	-TMB
R-I-29	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	S	-
R-I-30	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-Cl	S	-
R-I-31	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	S	-
R-I-32	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	S	-
R-I-33	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-Cl	S	-
R-I-34	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	S	-
R-I-35	-H	-CHex	-OH	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (t)	-H	S	-

TMB : 1,3,3-トリメチルブチル基 -CH(-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

CPen : シクロペンチル基

CHex : シクロヘキシル基

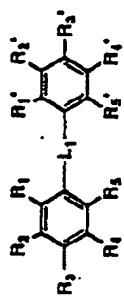


79

80

No.	R1	R2	R3	R4	R5	R1'	R2'	R3'	R4'	R5'	R6'	L1	R6
R-I-36	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H
R-I-37	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H
R-I-38	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CHex	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-39	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-40	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-CH <sub>3</sub>
R-I-41	-OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-TMB
R-I-42	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-TMB
R-I-43	-OH	-C4H <sub>9</sub> 0	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	S	-
R-I-44	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CHex	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	S	-

CHex : シクロヘキシル基



【0169】  
【化20】

10

20

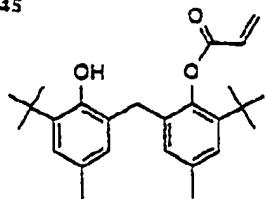
30

40

50

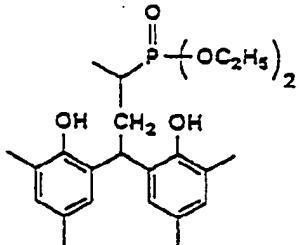
81

R-I-45

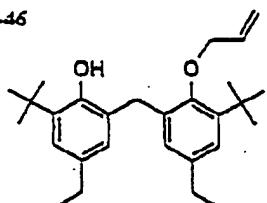


82

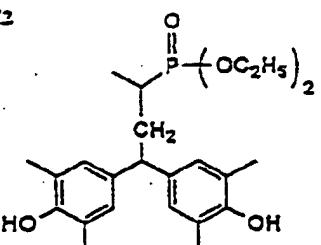
R-I-51



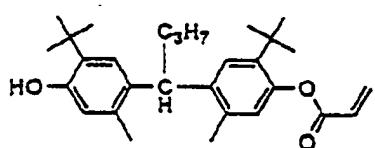
R-I-46



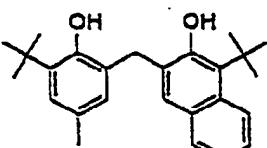
R-I-52



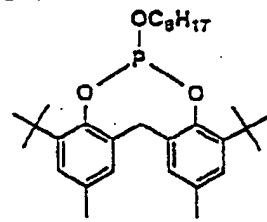
R-I-47



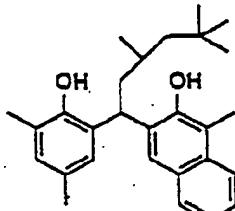
R-I-53



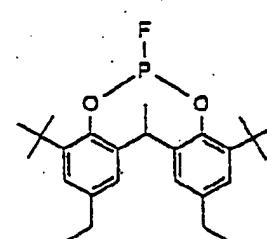
R-I-48



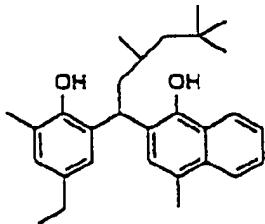
R-I-54



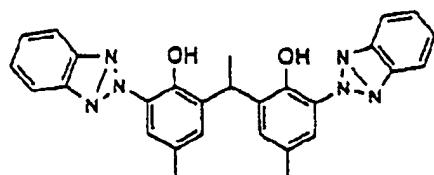
R-I-49



R-I-55



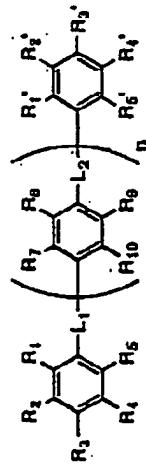
R-I-50



【0170】

【表22】

N <sub>o</sub>	R <sub>1</sub> R <sub>1'</sub>	R <sub>2</sub> R <sub>2'</sub>	R <sub>3</sub> ,R <sub>3'</sub>	R <sub>4</sub> R <sub>4'</sub>	R <sub>5</sub> ,R <sub>5'</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>6</sub>	L <sub>1</sub>	R <sub>6</sub> '	L <sub>2</sub>	R <sub>6</sub> '	n
R-II-1	-OH	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1
R-II-2	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1
R-II-3	-OH	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-TMB	-TMB	3
R-II-4	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-TMB	-TMB	3
R-II-5	-H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-TMB	-TMB	2
R-II-6	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-TMB	-TMB	2
R-II-7	-H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1
R-II-8	-H	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	CH-R6	-H	CH-R6'	-S	-S	1



【0171】  
【表23】

No.	Z	R11	R12	R13	R21	R22	R23	R24	R25	R26	A
R-III-1	Z-1	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	-H
R-III-2	Z-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H
R-III-3	Z-1	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
R-III-4	Z-1	-H	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H	-H	-CH <sub>2</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
R-III-5	Z-1	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-H
R-III-6	Z-1	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
R-III-7	Z-1	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-DHP	-H

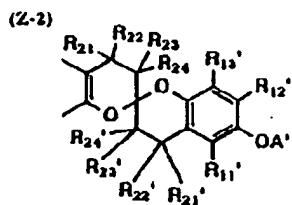
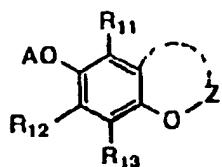
DHP : 2,4-ジヒドロキシフェニル基



【0172】

【表24】

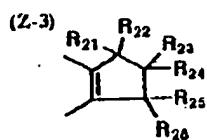
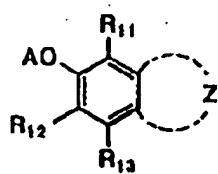
No.	Z	R11,R11'	R12,R12'	R13,R13'	R21,R22	R21',R22'	R23,R24	R23',R24'	A
R-III-8	Z-2	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
R-III-9	Z-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
R-III-10	Z-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
R-III-11	Z-2	-CH <sub>3</sub>	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
R-III-12	Z-2	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H



【0173】

【表25】

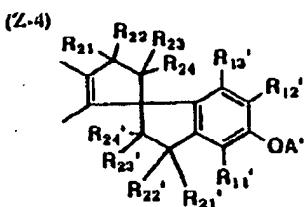
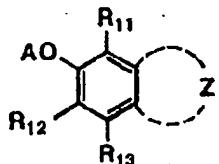
No.	Z	R11	R12	R13	R21,R22	R23,R24	R25,R26	A
R-IV-1	Z-3	-H	-OH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
R-IV-2	Z-3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H



【0174】

【表26】

No.	Z	R11,R11'	R12,R12'	R13,R13'	R21,R21'	R22,R22'	R23,R24	R23',R24'	A
R-IV-3	Z-4	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
R-IV-4	Z-4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
R-IV-5	Z-4	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H



【0175】本発明で使用される還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 10$ モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0176】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0177】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンiumまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナザリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール

ル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール)、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナザリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0178】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0179】前述の成分に加えて、画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと有利になることがある。例えば、色調剤材料は全銀保持成分の0.1~10重量%の量で存在してよい。色調剤は、米国特許第3,080,254号、同第3,847,612号および同第4,123,282号に示されるように、写真技術において周知の材料である。

【0180】色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾル))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化

水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

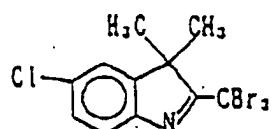
【0181】本発明におけるハロゲン化銀乳剤および/または有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英國特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0182】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は米国特許第3874946号および同第4756999号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)(X_2)(X_3)$ (ここで $X_1$ および $X_2$ はハロゲン(例えばF、Cl、BrおよびI)で $X_3$ は水素原子またはハロゲン)で表される置換基を1つ以上持つヘテロ環状化合物である。以下に、ヘテロ環状化合物の具体例を示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

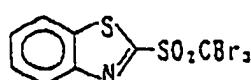
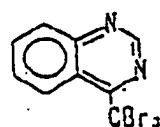
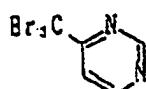
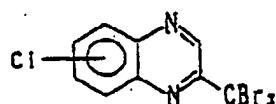
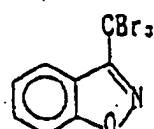
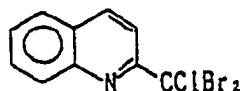
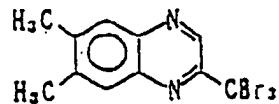
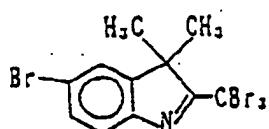
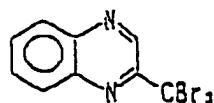
【0183】

【化21】

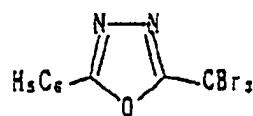
93



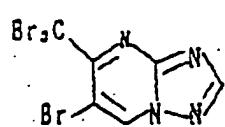
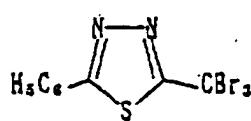
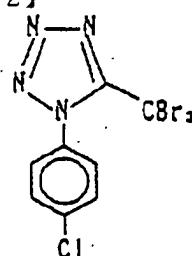
94



【0184】



【化22】



【0185】更に、より好ましいヘテロ環状化合物は、

50 米国特許第5028523号および英国特許出願第92221383.4

号、同第9300147.7号、同第9311790.1号に開示されている。

【0186】本発明における画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0187】本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0188】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許第5,382,504号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0189】本発明における写真材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマーパロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

【0190】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。

【0191】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有させることができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が1000秒以上10000秒以下がが好ましく、特に2000秒以上10000秒以下がが好ましい。

【0192】本発明における画像形成層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例え

ば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。

【0193】本発明の熱現像写真材料には、ハレーション防止、イラジエーション防止、セーフライトカブリ防止を目的とした染料を含有することが好ましい。

【0194】Arレーザー、HeNeレーザー、赤色半導体レーザー用には400nm~750nmの範囲で露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.6以上の吸収となるように染料を添加する。赤外半導体レーザー用には750nm~1500nmの範囲で露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.6以上の吸収となるように染料を添加する。さらに、染料は、1種でも数種を組み合わせて使用しても良い。また、このような染料は、熱現像処理後の可視領域(300nm~700nm)においての吸収が0.5未満であることが好ましく、さらに0.2未満であることがより好ましい。

【0195】本発明で使用する染料は、所望の波長範囲で目的の吸収を有し、可視領域での吸収が充分少なく、好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば、特願平7-275356号、特願平8-132837号、特開平7-13295号、米国特許5,380,635号記載の化合物、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0196】このような染料は、ハレーション防止、イラジエーション防止を目的とする場合、画像形成層、画像形成層と支持体の間のバインダー層、画像形成層と反対側のバインダー層に添加することができる。また、セーフライトカブリ防止を目的とした場合には、保護層、画像形成層と反対側のバインダー層に添加することができる。

【0197】本発明における熱現像写真材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む

画像形成層を有し、他方の側にバッキング層（バック層）を有する、いわゆる片面写真材料であることが好ましい。

【0198】本発明において片面写真材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定ではなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1  $\mu\text{m}$  ~30  $\mu\text{m}$  の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は写真材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0199】本発明においてバッキング層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0200】本発明において、マット剤は写真材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0201】本発明においてバッキング層の好適なバイ

ンダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0202】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を本発明のような感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0203】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはパライタおよび/または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。さらに、特願平8-132840号に記載のような熱処理を施した支持体も好ましく使用される。

【0204】本発明における写真材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0205】本発明における熱現像写真材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0206】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0207】本発明における熱現像写真材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の写真材料はその写真材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の写真材料とならないことが好ましい。

【0208】本発明の熱現像写真材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに潜像形成した熱現像写真材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0209】本発明の熱現像写真材料はいかなる方法で潜像形成されても良いが、感光性ハロゲン化銀を含有する場合は、露光光源としてレーザー光を用いることが好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0210】本発明の熱現像写真材料が、感光性ハロゲン化銀を含まないとき、本発明の熱現像写真材料は、加熱によって潜像形成することができる。潜像形成方法としては、米国特許第5,279,928号に記載されている方法を用いることができる。加熱は、感熱ヘッドなどを用いて直接加熱する方法でも、写真材料中に、特定の波長の光を吸収して熱に変換する素材（染料）を存在させておき、間接的に加熱する方法でも良い。このとき使用される光源は、上記記載のレーザー光が好ましい。また、加熱によって潜像形成する場合、第一段階の加熱で潜像を形成し、第二段階で画像を形成するという2段階の工程を有してもよいし、第一段階の加熱で画像形成まで行うこともできる。

### 【0211】

【実施例】実施例1（有機酸銀乳剤Aの調製）ベヘン酸840g、ステアリン酸95gを12リットルの水に添加し90℃に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分攪拌した後50℃とし、N-プロモスクシンイミド（C-12）1%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17%水溶液2.3リットルを攪拌しながら徐々に添加し

た。さらに液温を35℃とし、攪拌しながら臭化カリウム2%水溶液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間攪拌し、N-プロモスクシンイミド1%水溶液2.4リットルを添加した。この水系混合物に攪拌しながら1.2重量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後10分間静置し2層に分離させ水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸／ステアリン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#3000-K）の2.6%2-ブタノン溶液1800gで分散し、さらにポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#4000-2）600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機酸銀塩乳剤（平均短径0.05μm、平均長径1.2μm、変動係数25%の針状粒子）を得た。

【0212】（乳剤層塗布液Aの調製）上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、増感色素Aを20mg、増感色素Bを25mg、増感色素Cを15mg、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール（C-1）2g、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール（C-2）1g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸（C-3）21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン（C-4）4.5g、ジスルフィド化合物Aを2g、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン（C-5）160g、フタラジン（C-6）15g、テトラクロロフタル酸（C-7）5g、表27および表28に記載のヒドラジン誘導体を表27および表28に記載の量、表27および表28に記載のアミン誘導体を表27および表28に記載の量、メガファックスF-176P（大日本インキ化学工業（株）製フッ素系界面活性剤）1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0213】（乳剤面保護層塗布液Aの調製）CAB171-15S（イーストマンケミカル（株）製酢酸酪酸セルロース）75g、4-メチルフタル酸（C-8）5.7g、テトラクロロフタル酸無水物（C-9）1.5g、2-トリブロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール（C-10）10g、フタラゾン（C-112g、メガファックスF-176P 0.3g、シルデックスH31（洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ3μm）2g、sumidur N3500（住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート）5gを2-ブタノン3070gと酢酸エチル30gに溶解したものを調製した。

【0214】（パック面を有した支持体の作成）ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#4000-2）6g、シルデックスH121（洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ12μm）0.2g、シルデックスH51（洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ5μm）0.2g

、0.1gのメガファックスF-176P2-プロパノール64gに攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、420mgの染料Aをメタノール10gとアセトン20gに溶かした混合溶液および3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルヘキシリソシアネット0.8gを酢酸エチル6gに溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

【0215】両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム上にバック面塗布液を633nmの光学濃度0.7となるように塗布した。

【0216】上記のように調製した支持体上に乳剤層塗布液を銀が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ $5\ \mu\text{m}$ となるように塗布した。

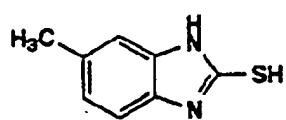
【0217】なお、上記において使用した化合物は以下に示すとおりである。なお、C-13は実施例2で使用するものであるが併せて示す。

【0218】

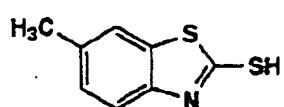
【化23】

103

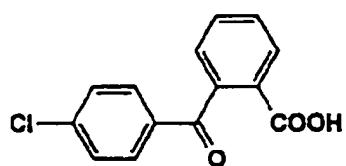
(C-1)



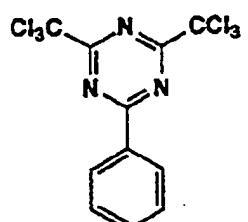
(C-2)



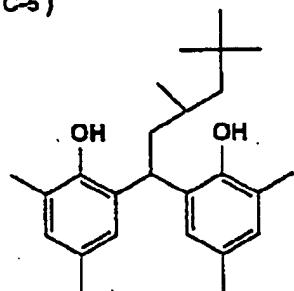
(C-3)



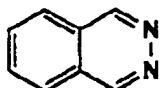
(C-4)



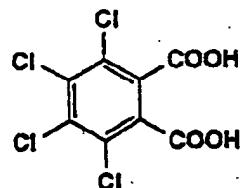
(C-5)



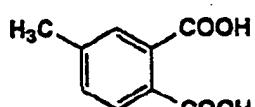
(C-6)



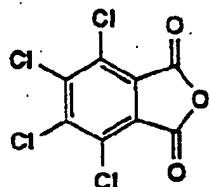
(C-7)



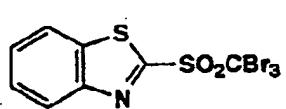
(C-8)



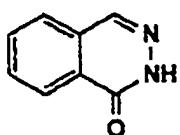
(C-9)



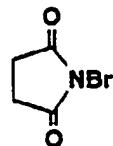
(C-10)



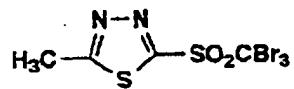
(C-11)



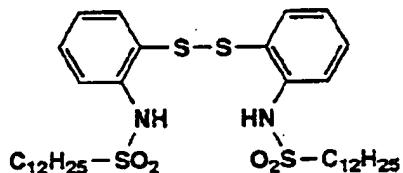
(C-12)



(C-13)



ジスルフィド化合物A



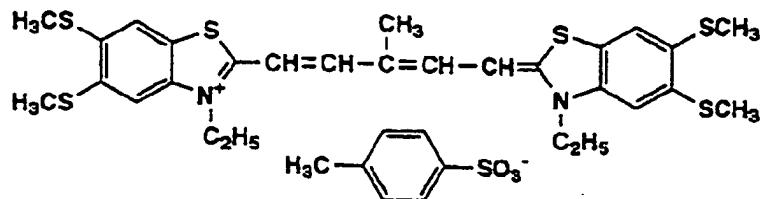
【0219】

【化24】

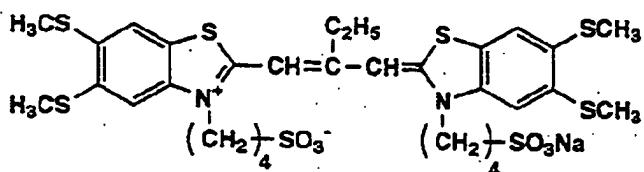
105

106

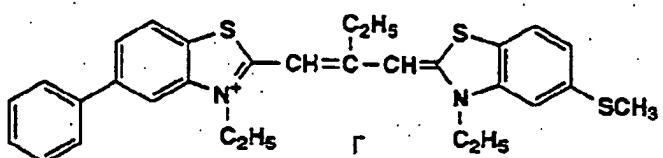
増感色素A



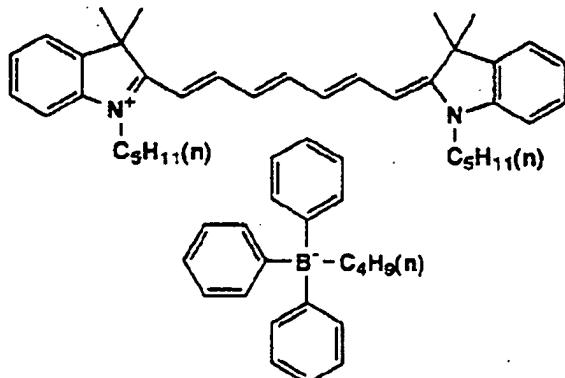
増感色素B



増感色素C



染料A



【0220】(写真性能の評価) 大日本スクリーン  
(株) 製のヘリウム-ネオン光源カラースキャナーSG-6  
08を使用して写真材料を露光した後、写真材料をヒート  
ドラムを使用して115 °Cで25秒間処理(現像)し、さら  
にハロゲンランプで15秒曝光した後、得られた画像の評  
価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmax、感度  
(Dminより1.5高い濃度を与える露光量の比の逆数)で  
評価した。また、特性曲線で濃度0.3と3.0の点を結ぶ

直線の傾きを階調γとして示した。結果を表27および  
28に示す。

【0221】(黒ポツの評価) 未露光の写真材料を、ヒ  
ートドラムを使用して120 °Cで60秒間現像処理し、発生  
した黒ポツの数を目視評価した。「5」が最も良く  
「1」が最も悪い品質を表す。「3」が実用可能限界  
で、「2」、「1」は実用不可である。結果を表27お  
よび28に示す。

【0222】

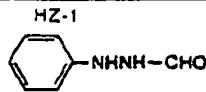
【表27】

	ヒドラン 化合物	添加量 (mol/Ag/mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag/mol)	Dmax	感度	階調(ν)	黒ボツ	備考
1	—	—	—	—	2.6	0.80	—	5	比較例
2	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	—	—	3.3	1.13	11.8	2	比較例
3	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.2	1.09	11.4	2	比較例
4	29m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
5	34f	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
6	35m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.9	1.33	13.9	3	比較例
7	54m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
8	55r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.9	1.33	13.9	3	比較例
9	56m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
10	56r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
11	58s	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.5	1.20	12.5	2	比較例
12	66v	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.9	1.33	13.9	3	比較例
13	66w	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
14	72z	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
15	89ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.2	1.44	15.0	4	比較例
16	89gg	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.9	1.33	13.9	3	比較例
17	89hh	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
18	92ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
19	93ee	$3 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
20	97ii	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
21	97kk	$8 \times 10^{-3}$	—	—	3.4	1.16	12.1	2	比較例
22	98x	$1 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
23	100mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
24	102mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
25	108qq	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.5	1.20	12.5	2	比較例
26	112	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
27	114	$4 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
28	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$0.4 \times 10^{-2}$	3.6	1.22	12.7	3	比較例
29	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	3.5	1.18	12.3	3	比較例
30	29m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.3	1.48	15.4	5	本発明
31	34f	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.40	14.7	5	本発明
32	35m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.44	15.0	5	本発明
33	54m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.37	14.3	4	本発明
34	55r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.44	15.0	5	本発明
35	56m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.40	14.7	5	本発明
36	56r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.37	14.3	4	本発明
37	58s	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	3.8	1.29	13.5	4	本発明
38	66v	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.44	15.0	5	本発明
39	66w	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.40	14.7	5	本発明
40	72z	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.37	14.3	4	本発明
41	89ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.56	16.2	5	本発明
42	89gg	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.44	15.0	5	本発明
43	89hh	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.4	1.51	15.8	5	本発明
44	92ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	4.4	1.51	15.8	5	本発明
45	93ee	$3 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$0.6 \times 10^{-2}$	4.3	1.48	15.4	5	本発明
46	97ll	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.33	13.9	4	本発明
47	97kk	$8 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.6 \times 10^{-2}$	3.7	1.26	13.1	4	本発明
48	98x	$1 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$0.2 \times 10^{-2}$	4.3	1.48	15.4	5	本発明
49	100mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.40	14.7	5	本発明
50	102mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.33	13.9	4	本発明
51	108qq	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	3.8	1.29	13.5	5	本発明
52	112	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.33	13.9	4	本発明
53	114	$4 \times 10^{-3}$	A - 1 - 1	$0.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.33	13.9	4	本発明
54	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1	$0.4 \times 10^{-2}$	3.6	1.23	12.8	3	比較例
55	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1	$1.8 \times 10^{-2}$	3.5	1.19	12.5	3	比較例

【0223】

【表28】

	ヒドラジン化合物	添加量 (mol/Ag1mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag1mol)	Dmax	感度	硬調(γ)	黒ポツ	備考
56	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.49	15.6	5	本発明
57	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
58	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.45	15.2	5	本発明
59	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
60	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.45	15.2	5	本発明
61	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
62	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
63	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.31	13.6	4	本発明
64	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.45	15.2	5	本発明
65	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
66	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
67	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.57	16.4	5	本発明
68	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.45	15.2	5	本発明
69	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
70	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
71	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	0.6 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.49	15.6	5	本発明
72	97ii	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
73	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.6 × 10 <sup>-2</sup>	3.7	1.27	13.2	4	本発明
74	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.49	15.6	5	本発明
75	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
76	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
77	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.31	13.6	4	本発明
78	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
79	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 1	0.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
80	Hz-1	2 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	0.4 × 10 <sup>-2</sup>	3.6	1.26	13.0	3	比較例
81	Hz-2	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.5	1.21	12.6	3	比較例
82	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.51	15.8	5	本発明
83	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.44	15.0	5	本発明
84	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.47	15.4	5	本発明
85	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.40	14.6	5	本発明
86	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.47	15.4	5	本発明
87	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.44	15.0	5	本発明
88	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.40	14.6	5	本発明
89	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.32	13.8	4	本発明
90	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.47	15.4	5	本発明
91	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.44	15.0	5	本発明
92	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.40	14.6	5	本発明
93	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.59	16.6	5	本発明
94	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.47	15.4	5	本発明
95	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.55	16.2	5	本発明
96	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.55	16.2	5	本発明
97	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	0.6 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.51	15.8	5	本発明
98	97ii	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.36	14.2	4	本発明
99	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.6 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.29	13.4	4	本発明
100	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.51	15.8	5	本発明
101	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.44	15.0	5	本発明
102	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.36	14.2	4	本発明
103	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.32	13.8	4	本発明
104	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	1.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.36	14.2	4	本発明
105	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 1	0.8 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.36	14.2	4	本発明



【0224】上記結果からわかるように、本発明のヒドラジン化合物とアミン誘導体を使用することにより、高Dmax、硬調性、黒ポツをすべて満足する熱現像写真材料を得ることができる。

#### 【0225】実施例2

(ハロゲン化銀粒子B の調製) 水900ml にイナートゼラチン7.5gおよび臭化カリウム10mgを溶解して温度35°Cに

pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと臭化カリウムと沃化カリウムとを94:6のモル比で含みK<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>]を含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。

[IrCl<sub>6</sub>]<sup>-3</sup>は銀1モルに対して3 × 10<sup>-7</sup>モルになるよう添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加し、NaOHでpHを5に調整

して平均サイズ $0.06\text{ }\mu\text{m}$  投影面積変動係数8%、{100}面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整した。

【0226】(有機酸銀乳剤Bの調製)ベヘン酸10.6g、蒸留水300mlを90°Cで15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液31.1mlを15分かけて添加し、そのまま1時間放置した後、30°Cに降温した。次に、1N-リン酸水溶液7mlを添加し、より激しく攪拌しながらN-ブロモスクシンイミド(C-12)0.13gを添加した後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子Bをハロゲン化銀量が2.5mモルとなるように添加した。さらに、1N-硝酸銀水溶液25mlを2分かけて連続添加し、そのまま90分間攪拌し続けた。この水系混合物にポリ酢酸ビニルの1.2重量%の酢酸ブチル溶液37gを添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.5wt%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコール1:2混合溶液20gを攪拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状の有機酸、ハロゲン化銀の混合物にポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)7.8g、2-ブタノン57gを添加しホモジナイザーで分散し、ベヘン酸銀塩乳剤(平均短径 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 、平均長径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子)を得た。

【0227】(乳剤層塗布液Bの調製)上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25°Cでフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、増感色素Aを25mg、増感色素Bを20mg、増感色素Cを18mg、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール(C-1)2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸(C-3)21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン(C-4)4g、ジスルフィド化合物Aを2g、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(C-5)170g、テトラクロロフタル酸(C-7)5g、フタラジン(C-6)15g、表29および30に記載のヒドラジン誘導体を表29および30に記載の量、表29および30に記載のアミン誘導体を表29および30に

記載の量、メガファックスF-176P(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0228】(乳剤面保護層塗布液Bの調製)CAB171-15S(イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース)75g、4-メチルフタル酸(C-8)5.7g、テトラクロロフタル酸無水物(C-9)1.5g、5-トリブロモメチルスルフォニル-2-メチルチアジアゾール(C-13)8g、2-トリブロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール(C-10)6g、フタラジン(C-11)3g、0.3gのメガファックスF-176P、シルデックスH31(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $3\text{ }\mu\text{m}$ )2g、sumidur N3500(住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート)6gを2-ブタノン3070gと酢酸エチル30gに溶解したものを調製した。

【0229】(パック面を有した支持体の作成)ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)6g、シルデックスH121(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $12\text{ }\mu\text{m}$ )0.2g、シルデックスH51(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $5\text{ }\mu\text{m}$ )0.2g、0.1gのメガファックスF-176P-プロパンノール64gに攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、420mgの染料Aをメタノール10gとアセトン20gに溶かした混合溶液および3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルヘキシリソシアネート0.8gを酢酸エチル6gに溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

【0230】両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム上にパック面塗布液を688nmの光学濃度0.7となるように塗布した。

【0231】上記のように調製した支持体上に乳剤層塗布液を銀が $2\text{ g/m}^2$ となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した。

【0232】(写真性能の評価)実施例1と同様に評価した。結果を表29および30に示す。

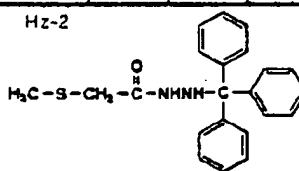
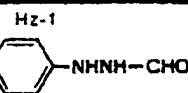
【0233】(黒ポツの評価)実施例1と同様に評価した。結果を表29および30に示す。

【0234】

【表29】

	ヒドリジン 化合物	添加量 (mol/Ag1mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag1mol)	Dmax	感度	階調(γ)	黒ボツ	備考
1	—	—	—	—	2.5	0.80	—	5	比較例
2	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	—	—	3.2	1.09	11.4	2	比較例
3	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.1	1.06	11.1	2	比較例
4	29m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
5	34f	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
6	35m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
7	54m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
8	55r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
9	56m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
10	56r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
11	58s	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
12	66v	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
13	66w	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
14	72z	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
15	89ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
16	89gg	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
17	89hh	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	4	比較例
18	92ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
19	93ee	$3 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	4	比較例
20	97ii	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
21	97kk	$8 \times 10^{-3}$	—	—	3.5	1.20	12.5	3	比較例
22	98x	$1 \times 10^{-3}$	—	—	3.9	1.33	13.9	4	比較例
23	100mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
24	102mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
25	108qq	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.4	1.16	12.1	2	比較例
26	112	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
27	114	$4 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	3	比較例
28	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$0.5 \times 10^{-2}$	3.5	1.20	12.5	3	比較例
29	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	3.4	1.16	12.1	3	比較例
30	29m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
31	34f	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
32	35m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
33	54m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
34	55r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
35	56m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
36	56r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
37	58s	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
38	66v	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
39	66w	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
40	72z	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
41	89ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
42	89gg	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
43	89hh	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.4	1.50	15.6	6	本発明
44	92ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
45	93ee	$3 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$0.7 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
46	97ii	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.2 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
47	97kk	$8 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$1.9 \times 10^{-2}$	3.8	1.31	13.7	4	本発明
48	98x	$1 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$0.2 \times 10^{-2}$	4.3	1.46	15.3	5	本発明
49	100mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
50	102mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
51	108qq	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	3.7	1.27	13.3	5	本発明
52	112	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$2.1 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
53	114	$4 \times 10^{-3}$	A - 1 - 2	$0.9 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
54	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	A' - 2 - 7	$0.5 \times 10^{-2}$	3.5	1.19	12.5	3	比較例
55	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	A' - 2 - 7	$2.1 \times 10^{-2}$	3.4	1.16	12.1	3	比較例

	ヒドラジン化合物	添加量 (mol/Ag1mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag1mol)	Dmax	感度	露調(γ)	黒ポツ	備考
56	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
57	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
58	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
59	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
60	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
61	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
62	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
63	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
64	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
65	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
66	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
67	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
68	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
69	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.49	15.6	5	本発明
70	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
71	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	0.7 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
72	97ll	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
73	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.31	13.6	4	本発明
74	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.45	15.2	5	本発明
75	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
76	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
77	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.7	1.27	13.2	4	本発明
78	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
79	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 7	0.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
80	Hz-1	2 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	0.5 × 10 <sup>-2</sup>	3.5	1.20*	12.6	3	比較例
81	Hz-2	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.4	1.17	12.2	3	比較例
82	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.1	5	本発明
83	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
84	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
85	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
86	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
87	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.35	14.1	4	本発明
88	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
89	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.35	14.1	4	本発明
90	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
91	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
92	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
93	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.1	5	本発明
94	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
95	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.51	15.7	5	本発明
96	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.1	5	本発明
97	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	0.7 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.1	5	本発明
98	97ll	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
99	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.32	13.8	4	本発明
100	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.47	15.3	5	本発明
101	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.43	14.9	5	本発明
102	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.35	14.1	4	本発明
103	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.7	1.28	13.4	4	本発明
104	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.35	14.1	4	本発明
105	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 3 - 4	0.9 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.35	14.1	4	本発明



【0236】上記の結果からわかるように、本発明のヒドラジン化合物とアミン誘導体を使用することにより、高Dmax、硬調性、黒ポツをすべて満足する熱現像写真材料を得ることができる。

#### 【0237】実施例3

ヒドラジン化合物とアミン誘導体を表31および32に記載されたものを使用すること、使用する増感色素を増

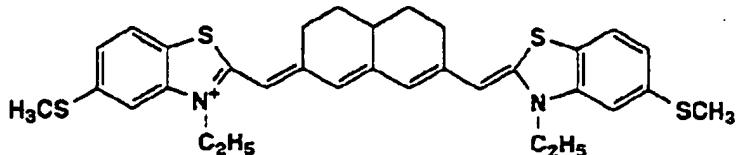
感色素D (15mg/Ag 1モル)、E (20mg/Ag 1モル)、F (18mg/Ag 1モル)の混合物に変更すること、780nmの吸収が0.7なるように染料Bを添加したバック層が塗布された支持体を使用する以外は、実施例1と同様にサンプルを作成した。

【0238】ここで用いた増感色素および染料を実施例4で用いる染料とともに以下に示す。

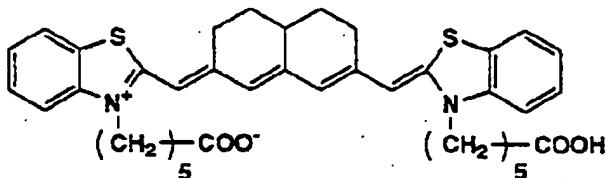
【0239】

増感色素D

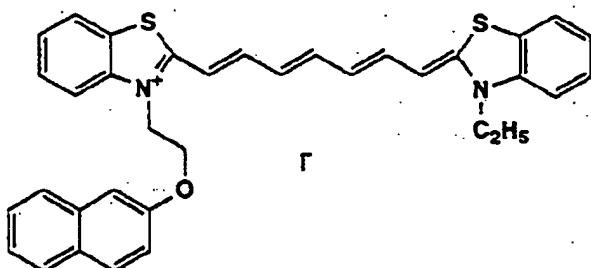
【化25】



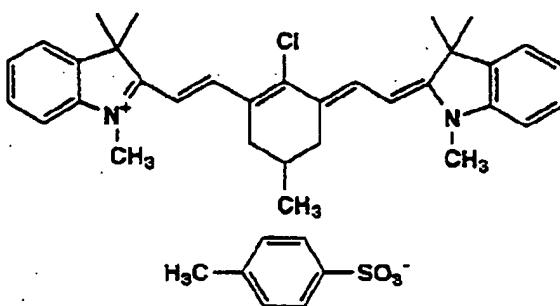
増感色素E



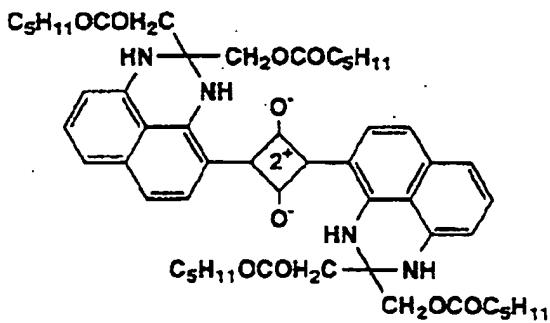
増感色素F



染料B



染料C



【0240】(写真性能の評価) 上記の試料を780nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間 $10^{-6}$ secのキセノンフラッシュ光で露光し、ハロゲンランプで曝露しない以外は実施例1と同様に評価した。結果を表35~38に示す。

【0241】(黒ポツの評価) 実施例1と同様に評価した。結果を表31および32に示す。

【0242】

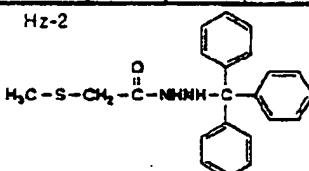
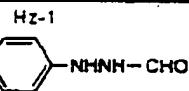
【表31】

	ヒドラジン化合物	添加量 (mol/Ag/mol)	アミン試験体	添加量 (mol/Ag/mol)	Dmax	感度	粘度(γ)	黒ボツ	指考
1	—	—	—	—	2.5	0.80	—	5	比較例
2	H2-1	2 × 10⁻³	—	—	3.3	1.13	11.8	2	比較例
3	H2-2	9 × 10⁻³	—	—	3.1	1.06	11.1	2	比較例
4	29m	5 × 10⁻³	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
5	34f	5 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
6	35m	5 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
7	54m	5 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
8	55r	5 × 10⁻³	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
9	56m	5 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
10	56r	5 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
11	58s	5 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
12	66v	9 × 10⁻³	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
13	66w	9 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
14	72z	9 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
15	89ee	5 × 10⁻³	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
16	89gg	5 × 10⁻³	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
17	89hh	5 × 10⁻³	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
18	92ee	5 × 10⁻³	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
19	93ee	3 × 10⁻³	—	—	4.2	1.44	15.0	4	比較例
20	97ii	5 × 10⁻³	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
21	97kk	8 × 10⁻³	—	—	3.5	1.20	12.5	2	比較例
22	98x	1 × 10⁻³	—	—	3.9	1.33	13.9	3	比較例
23	100mm	9 × 10⁻³	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
24	102mm	9 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
25	108qq	9 × 10⁻³	—	—	3.4	1.16	12.1	2	比較例
26	112	9 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
27	114	4 × 10⁻³	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
28	H2-1	2 × 10⁻³	A - 1 - 9	0.5 × 10⁻²	3.6	1.22	12.7	3	比較例
29	H2-2	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	3.3	1.15	12.0	3	比較例
30	29m	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.4	1.51	15.8	5	本発明
31	34f	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
32	35m	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
33	54m	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
34	55r	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.1	1.40	14.7	5	本発明
35	56m	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
36	56r	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
37	58s	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
38	66v	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	4.1	1.40	14.7	5	本発明
39	66w	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
40	72z	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
41	89ee	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.4	1.51	15.8	5	本発明
42	89gg	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.1	1.40	14.7	5	本発明
43	89hh	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.3	1.48	15.4	5	本発明
44	92ee	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.4	1.51	15.8	5	本発明
45	93ee	3 × 10⁻³	A - 1 - 9	0.7 × 10⁻²	4.5	1.55	16.2	5	本発明
46	97ii	5 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.2 × 10⁻²	4.0	1.37	14.3	4	本発明
47	97kk	8 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.9 × 10⁻²	3.8	1.29	13.5	4	本発明
48	98x	1 × 10⁻³	A - 1 - 9	0.2 × 10⁻²	4.2	1.44	15.0	5	本発明
49	100mm	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	4.1	1.40	14.7	5	本発明
50	102mm	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
51	108qq	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	3.7	1.26	13.1	5	本発明
52	112	9 × 10⁻³	A - 1 - 9	2.2 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
53	114	4 × 10⁻³	A - 1 - 9	1.0 × 10⁻²	3.9	1.33	13.9	4	本発明
54	H2-1	2 × 10⁻³	A - 1 - 12	0.5 × 10⁻²	3.6	1.24	12.9	3	比較例
55	H2-2	9 × 10⁻³	A - 1 - 12	2.2 × 10⁻²	3.4	1.16	12.1	3	比較例

【0243】

【表32】

	ヒドラジン化合物	添加量 (mol/Ag1mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag1mol)	Dmax	感度	露調(γ)	黒ポツ	備考
56	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.0	5	本発明
57	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
58	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
59	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
60	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.42	14.9	5	本発明
61	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
62	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
63	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
64	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.42	14.9	5	本発明
65	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
66	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
67	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.0	5	本発明
68	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.42	14.9	5	本発明
69	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.50	15.6	5	本発明
70	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.54	16.0	5	本発明
71	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	0.7 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.57	16.4	5	本発明
72	97ll	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.39	14.5	5	本発明
73	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.31	13.7	4	本発明
74	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.46	15.3	5	本発明
75	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.2	1.42	14.9	5	本発明
76	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
77	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.7	1.27	13.3	4	本発明
78	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
79	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 1 - 1 2	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.35	14.1	4	本発明
80	Hz-1	2 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	0.5 × 10 <sup>-2</sup>	3.7	1.26	13.2	3	比較例
81	Hz-2	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.5	1.19	12.4	3	比較例
82	29m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.57	16.4	5	本発明
83	34f	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
84	35m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
85	54m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
86	55r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.46	15.2	5	本発明
87	56m	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
88	56r	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
89	58s	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
90	66v	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.46	15.2	5	本発明
91	66w	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
92	72z	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
93	89ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.57	16.4	5	本発明
94	89gg	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.46	15.2	5	本発明
95	89hh	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.5	1.53	16.0	5	本発明
96	92ee	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.6	1.57	16.4	5	本発明
97	93ee	3 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	0.7 × 10 <sup>-2</sup>	4.7	1.61	16.8	5	本発明
98	97ll	5 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.1	1.42	14.8	5	本発明
99	97kk	8 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.9	1.34	14.0	4	本発明
100	98x	1 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	0.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.4	1.49	15.6	5	本発明
101	100mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.3	1.46	15.2	5	本発明
102	102mm	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
103	108qq	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	3.8	1.30	13.6	4	本発明
104	112	9 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明
105	114	4 × 10 <sup>-3</sup>	A - 2 - 3	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	4.0	1.38	14.4	5	本発明



【0244】上記結果からわかるように、本発明のヒドラジン化合物とアミン誘導体を使用することにより、高Dmax、硬調性、黒ポツをすべて満足する熱現像写真材料を得ることができる。

#### 【0245】実施例4

ヒドラジン化合物とアミン誘導体を表33および34に記載されたものを使用すること、使用する増感色素を増

感色素D (18mg/Ag 1モル)、E (15mg/Ag 1モル)、F (15mg/Ag 1モル)の混合物に変更すること、780nmの吸収が0.7なるように染料Cを添加したバッカ層が塗布された支持体を使用する以外は、実施例2と同様にサンプルを作成した。

【0246】(写真性能の評価) 上記の試料を780nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジ

を通して発光時間  $10^{-6}$  sec のキセノンフラッシュ光で露光し、ハロゲンランプで曝光しない以外は実施例1と同様に評価した。結果を表33および34に示す。

【0247】(黒ポツの評価) 実施例1と同様に評価し

た。結果を表33および34に示す。

### 【0248】

【表33】

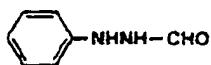
	ヒドログン 化合物	添加量 (mol/Ag1mol)	アミン誘導体	添加量 (mol/Ag1mol)	D <sub>max</sub>	感度	階調(γ)	黒ポツ	備考
1	—	—	—	—	2.5	0.80	—	5	比較例
2	H <sub>2</sub> -1	$2 \times 10^{-3}$	—	—	3.3	1.13	11.8	2	比較例
3	H <sub>2</sub> -2	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.2	1.09	11.4	2	比較例
4	29m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
5	34f	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
6	35m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
7	54m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
8	55r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
9	56m	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
10	56r	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
11	58s	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
12	66v	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
13	66w	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
14	72z	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
15	89ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
16	89gg	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
17	89hh	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
18	92ee	$5 \times 10^{-3}$	—	—	4.0	1.37	14.3	3	比較例
19	93ee	$3 \times 10^{-3}$	—	—	4.1	1.40	14.6	3	比較例
20	97l	$5 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
21	97kk	$8 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
22	98x	$1 \times 10^{-3}$	—	—	3.8	1.30	13.6	3	比較例
23	100mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
24	102mm	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.7	1.27	13.2	3	比較例
25	108qq	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.5	1.20	12.5	2	比較例
26	112	$9 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
27	114	$4 \times 10^{-3}$	—	—	3.6	1.23	12.9	2	比較例
28	H <sub>2</sub> -1	$2 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$0.4 \times 10^{-2}$	3.6	1.24	12.9	3	比較例
29	H <sub>2</sub> -2	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.5	1.20	12.5	3	比較例
30	29m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.4	1.50	15.7	5	本発明
31	34f	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
32	35m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
33	54m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
34	55r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
35	56m	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
36	56r	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
37	58s	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
38	66v	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
39	66w	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
40	72z	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
41	89ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
42	89gg	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
43	89hh	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
44	92ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.4	1.50	15.7	5	本発明
45	93ee	$3 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$0.6 \times 10^{-2}$	4.5	1.54	16.0	5	本発明
46	97ll	$5 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
47	97kk	$8 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.6 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
48	98x	$1 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$0.2 \times 10^{-2}$	4.2	1.42	14.9	5	本発明
49	100mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
50	102mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
51	108qq	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.8	1.31	13.7	5	本発明
52	112	$9 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
53	114	$4 \times 10^{-3}$	A - 1 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
54	H <sub>2</sub> -1	$2 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$0.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.35	14.1	4	本発明
55	H <sub>2</sub> -2	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.5	1.19	12.4	3	比較例

【0249】

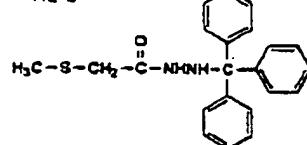
【表34】

	ヒドラジン化合物 (mol/Ag/mol)	添加量 (mol/Ag/mol)	アミン誘導体 (mol/Ag/mol)	添加量 (mol/Ag/mol)	Dmax	感度	階調(γ)	黒ポツ	備考
56	29m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.3	1.49	15.5	5	本発明
57	34f	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.41	14.8	5	本発明
58	35m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
59	54m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
60	55r	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
61	56m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
62	56r	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
63	58s	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
64	66v	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
65	66w	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
66	72z	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
67	89ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.52	15.9	5	本発明
68	89gg	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.41	14.8	5	本発明
69	89hh	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.52	15.9	5	本発明
70	92ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.3	1.49	15.5	5	本発明
71	93ee	$3 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$0.6 \times 10^{-2}$	4.5	1.52	15.9	5	本発明
72	97ii	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.0 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
73	97kk	$8 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.6 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
74	98x	$1 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$0.2 \times 10^{-2}$	4.1	1.41	14.8	5	本発明
75	100mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
76	102mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.38	14.4	5	本発明
77	108qq	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.8	1.30	13.6	4	本発明
78	112	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$1.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
79	114	$4 \times 10^{-3}$	A - 2 - 4	$0.8 \times 10^{-2}$	3.9	1.34	14.0	4	本発明
80	Hz-1	$2 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$0.4 \times 10^{-2}$	3.7	1.28	13.3	3	比較例
81	Hz-2	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	3.6	1.24	12.9	3	比較例
82	29m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.55	16.1	5	本発明
83	34f	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.3	1.47	15.3	5	本発明
84	35m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
85	54m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
86	55r	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
87	56m	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
88	56r	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
89	58s	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
90	66v	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
91	66w	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
92	72z	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
93	89ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.6	1.58	16.5	5	本発明
94	89gg	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.3	1.47	15.3	5	本発明
95	89hh	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.6	1.58	16.5	5	本発明
96	92ee	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.5	1.55	16.1	5	本発明
97	93ee	$3 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$0.6 \times 10^{-2}$	4.6	1.58	16.5	5	本発明
98	97ii	$5 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.0 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
99	97kk	$8 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.6 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
100	98x	$1 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$0.2 \times 10^{-2}$	4.3	1.47	15.3	5	本発明
101	100mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
102	102mm	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.2	1.43	14.9	5	本発明
103	108qq	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.0	1.35	14.1	4	本発明
104	112	$9 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$1.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明
105	114	$4 \times 10^{-3}$	A - 2 - 1 0	$0.8 \times 10^{-2}$	4.1	1.39	14.5	5	本発明

Hz-1



Hz-2



【0250】上記結果からわかるように、本発明のヒドラジン化合物とアミン誘導体を使用することにより、高Dmax、硬調性、黒ポツをすべて満足する熱現像写真材料を得ることができる。

### 【0251】

【発明の効果】本発明によれば、高Dmaxで超硬調であり、かつ黒ポツの発生がなく画質の良好な画像を得ることができる。